ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

PROCÉDÉS ANALYTIQUES
POUR
L'ESSAI DES HUILES

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Le 18 Mai 1872

POUR OBTENIR LE TITRE DE PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

PAR

François CHATIN

Né à Lyon (Rhône)

ANCIEN ÉLÈVE DES LABORATOIRES DU MUSÉUM
EX-INTERNE DES HOPITAUX ET HOSPICES CIVILS DE PARIS
MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

PARIS

TYPOGRAPHIE CH. MARÉCHAL
16, PASSAGE DES PETITES-ÉCURIES

1872

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

PROCÉDÉS ANALYTIQUES
POUR
L'ESSAI DES HUILES

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Le 18 Mai 1872

POUR OBTENIR LE TITRE DE PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

PAR

François CHATIN

Né à Lyon (Rhône)

ANCIEN ÉLÈVE DES LABORATOIRES DU MUSÉUM
EX-INTERNE DES HOPITAUX ET HOSPICES CIVILS DE PARIS
MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE





PARIS

TYPOGRAPHIE CH. MARÉCHAL
16, PASSAGE DES PETITES-ÉCURIES

1872

ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

ADMINISTRATEURS.

MM. BUSSY, directeur.
MILNE-EDWARDS, professeur titulaire.
BUIGNET, professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE.

M CAVENTOU.

PROFESSEURS.

MM. BUSSY	Chimie inorganique.
BERTHELOT	Chimie organique.
BAUDRIMONT	Pharmacie chimique.
CHEVALLIER	id. galénique.
CHATIN	Botanique.
MILNE-EDWARDS	Zoologie.
BOUIS	Toxicologie.
BUIGNET	Physique.
PLANCHON	Histoire naturelle des médicaments.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. REGNAULD.
BAILLON.

AGRÉGÉS.

MM. BOURGOIN.
JUNGFLEISCH.
LE ROUX.

MM. MARCHAND.
L. SOUBEIRAN.
RICHE.

Nota. — L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les Candidats.

A LA MÉMOIRE DE MA SOEUR

A LA MÉMOIRE DE MON COUSIN

JEAN RIVIÈRE

Regrets éternels !

A MON PÈRE, A MA MÈRE

Faible témoignage de gratitude pour les longs et onéreux sacrifices que, pour moi, ils se sont imposés.

A MON FRERE

Médecin des hopitaux de Lyon,
Professeur suppléant à l'École de Médecine de Lyon.

A MA BELLE-SOEUR

A TOUS MES PARENTS

A MES AMIS

A M. BUSSY

Membre de l'Institut et de l'Académie de Médecine,
Directeur de l'École supérieure de Pharmacie,
Officier de la Légion d'honneur.

Remerciements sincères pour la bienveillance qu'il m'a témoignée pendant tout le cours de mes études.

A M. CHEVALLIER

Professeur à l'École supérieure de Pharmacie,
Membre de l'Académie de Médecine,
Officier de la Légion d'honneur.

A M. BAUDRIMONT

Professeur à l'École supérieure de Pharmacie,
Pharmacien en chef de l'hopital sainte Eugénie.

Témoignage de reconnaissance

A MES PROFESSEURS

A MES MAITRES

DANS LES HOPITAUX DE PARIS.

A M. FRÉMY

Membre de l'Institut,
Professeur de chimie à l'École Polytechnique et au Muséum d'histoire naturelle,
Officier de la Légion d'honneur.

A M. GLÉNARD

Directeur et professeur de chimie de l'École de Médecine de Lyon,
Chevalier de la Légion d'honneur.

PRÉPARATIONS

CHIMIQUES

Mercure purifié.
Deutochlorure de mercure.
Proto-iodure de mercure.
Bioxyde de mercure.
Sulfure noir de mercure.

GALÉNIQUES

Extrait d'opium.
Teinture d'extrait d'opium.
Sirop d'opium.
Laudanum de Sydenham.
Morphine.

Je ne chercherai pas ici à rehausser l'importance et l'utilité de mon entreprise. Le choix de mon sujet est assez justifié et par les intérêts aussi généraux qu'il embrasse et par les vœux aussi universels auxquels il répond ; et si nous avons ajourd'hui tant de raisons pour regretter l'insuffisance de nos moyens actuels, insuffisance si bien prouvée par le nombre des procédés proposés chaque jour, c'est encore là une justification à ma tâche.

Les falsifications des huiles ont été pour moi l'objet d'une étude particulière.

Je n'ai pas ici la prétention d'élucider une question aussi épineuse ; ma tâche a été celle de contrôler les expériences déjà faites ; c'était en quelque sorte une préparation à des recherches qui ne demandent qu'à être poursuivies, un moyen en somme de faciliter celles que je me ré-réserve de faire plus tard.

Heureux, si mes longs et patients efforts ont pu l'accomplir consciencieusement et me mériter ainsi l'indulgence de mes juges.

J'ai divisé mon travail en quatre parties ; et je dois faire remarquer

ici à mes juges que j'avais déjà adopté ce plan, quand j'ai eu connaissance de l'œuvre de M. Chateau où j'ai retrouvé la même division.

Dans la première partie, je donne les propriétés générales des huiles.

Dans la seconde, je fais la critique des différents procédés généraux d'analyse, procédés physiques et procédés chimiques que je réunis sous forme de tableaux synoptiques pour en faciliter l'étude.

Je consacre la troisième partie de mon travail à l'analyse générale qualitative et quantitative.

Enfin, dans la quatrième partie, j'examine les diverses falsifications des différentes huiles principales, je fais en un mot la monographie de ces huiles.

PREMIÈRE PARTIE

GÉNERALITES SUR LES HUILES



PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES HUILES

PROPRIÉTÉS NATURELLES

Les huiles sont des corps qui font tache sur le papier en le rendant translucide.

On a divisé les huiles en deux classes : les huiles grasses ou fixes et les huiles essentielles ou volatiles, les huiles grasses qui forment sur le papier des taches permanentes, ce qui les fait appeler *huiles fixes*, et les huiles essentielles, dont les taches sur le papier disparaissent à la chaleur, ce qui leur a valu le nom d'*huiles volatiles*.

Nous n'avons ici à nous occuper que des huiles fixes.

Comme tous les corps gras, les huiles fixes sont des corps très riches en carbone et en hydrogène, pauvres en oxygène et complétement dépourvus d'azote.

On les retire et du règne végétal et du règne animal ; mais le plus souvent du règne végétal où elles résident toujours dans les semences des végétaux, et là dans la partie qui donne naissance aux cotylédons. Les huiles d'*Olive*, de *Laurier*, du *Cornouiller sanguin* font exception à cette règle ; on les extrait du péricarpe du fruit ; l'huile du *souchet comestible* se récolte dans la racine.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

La couleur des huiles varie pour chacune d'elles et même pour une même espèce, suivant les lieux de provenance, l'époque de la récolte du fruit, etc., etc.; leur odeur est presque nulle, leur saveur est attribuée à des principes étrangers et leur consistance dépend de la quantité relative qu'elles contiennent d'oléine ou de matières solides.

Elles sont le plus souvent liquides; quelquefois solides, molles à + 18°, fusibles à + 36°, et alors portent le nom d'*huiles concrètes* ou de *beurres.*

Les huiles grasses sont à peu près insolubles dans l'eau, généralement fort peu solubles dans l'alcool, si l'on en excepte les huiles de Ricin et de Croton qui sont entièrement solubles dans l'alcool absolu; l'éther dissout très facilement les huiles végétales pures, ne dissout presque pas les huiles animales, et ces deux sortes d'huiles mélangées donnent dans l'éther une solution incomplète et latescente. Les huiles grasses se mélangent en toutes proportions avec les huiles essentielles, dissolvent le camphre, les matières résineuses et plusieurs alcalis végétaux; la gomme, le sucre ne s'y dissolvent pas; le selenium, le soufre, le phosphore y sont sensiblement solubles.

1 partie de phosphore exige 36 parties d'huile à froid pour donner une solution qui luit dans l'obscurité, et il suffit de la présence de quelques gouttes d'huile volatile pour empêcher cette dissolution. La faible solubilité du soufre dans les huiles grasses a été appliquée avec succès en Angleterre par Daine pour impreigner et conserver les enduits de plâtre et les pierres de construction au moyen de l'huile de lin : 4 parties d'huile de lin dissolvent 1 partie de soufre; et si on chauffe, il se dégage de l'acide sulfhydrique, l'huile s'épaissit et passe au rouge brun.

Les huiles grasses sont moins denses que l'eau; leur densité varie entre 0. 913 et 0. 960. Elles se solidifient, se congèlent par un abaissement de température et se dilatent par la chaleur. Leur coefficient de dilatation est près du double de celui de l'eau, et ce changement de

volume, quand il s'agit de grandes quantités d'huile, ne doit pas être négligé par les commerçants. Il est toujours facile de déterminer l'augmentation de volume, d'un volume quelconque d'huile pour une différence de température donnée : il suffit en effet pour cela de diviser le nombre d'hectolitres d'huile par son coefficient de dilatation en volume pour 1 degré et de multiplier le résultat trouvé par le nombre de degrés formant la différence de température (Preisser).

On trouvera, dans notre tableau général des procédés physiques, quelques coefficients de dilatation qui ont été déterminés. Une forte chaleur + 300° + 320° décompose toujours les huiles grasses ; ce n'est pas alors l'huile elle-même qui se volatilise, ce sont les produits de cette décomposition, produits variant suivant la température. Ainsi à la température de l'ébullition, nous trouvons les acides *malique* et *oxalique*, et à la chaleur rouge nous observons dans toutes les huiles la présence d'une grande quantité d'hydrogène percarburé, dit *gaz de l'huile*, qui est beaucoup plus abondant, plus éclairant et bien plus pur que celui de la houille ; il est plus pur, car il ne contient ni sels ammoniacaux, ni hydrogène sulfuré, et son pouvoir éclairant est trois fois et demi plus considérable.

A une haute température et en présence des alcalis, les huiles donnent des corps pyrogénés que M. Bussy avait d'abord appelé *esprit pyroléique*, *pyromargarique*, *pyrostéarique*, et auxquels il donna les noms qui sont restés : *Oléone margarone*, *Stearone* (4) (30).

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

Action de l'air. — Exposées au contact de l'air et à la lumière, toutes les huiles grasses absorbent de l'oxygène ; l'absorption se fait lentement d'abord, puis elle se continue très vite en développant une certaine élévation de température. Th. de Saussure est le premier qui ait fait quelques expériences sur l'absorption de l'oxygène par les huiles grasses ; et le résultat de ses expériences où il y avait eu absorption d'oxygène, formation de petites quantités d'acide carbonique, sans pro-

duction d'eau, l'avait amené à conclure que la soustraction du carbone ne contribuait pas, ou au moins très peu, au durcissement des huiles qu'on devait attribuer exclusivement à une addition de gaz oxygène étranger. Aujourd'hui, les résultats des nombreuses expériences de M. Cloëz nous font attribuer la résinification des huiles, d'abord à une addition de gaz oxygène étranger, puis ensuite à une soustraction d'hydrogène et de carbone, dont une partie seulement de carbone passe à l'état d'acide carbonique et le reste s'échappe sous forme de vapeurs acides, âcres, suffocantes, et auxquelles on doit l'odeur rance que présentent les huiles après une exposition prolongée à l'air (28).

L'élévation de température, l'intensité de la lumière ont encore une action manifeste sur la rapidité de cette oxydation, et M. Cloëz nous a fait connaître que la lumière transmise par des verres colorés ralentit cette oxydation qui va en diminuant, du verre incolore au verre jaune, dans l'ordre suivant :

Verre incolore,
Verre bleu,
Verre rouge,
Verre vert,
Verre jaune.

Dans l'obscurité cette oxydation est considérablement ralentie; elle ne commence qu'au bout d'un temps très long, et une fois commencée, marche très lentement.

Ainsi toutes les huiles s'oxydent à l'air et à la température ordinaire en s'épaississant et en durcissant plus ou moins suivant leur nature. Il en est même quelques-unes qui éprouvent une dessication complète par cette oxydation, et qui, en même temps qu'elles absorbent de l'oxygène, dégagent de l'acide carbonique en formant les acides : *acétique*, *formique*, *butyrique*, *acrylique* et *propionique?* (L'acide butyrique seul provient de la décomposition des acides gras.)

Ces huiles sont dites : *huiles siccatives*, exposées à l'air, elles laissent une membrane souple et élastique de couleur jaune transparente, inaltérable à l'air, et qu'on appelle *vernis*; ce produit est insoluble dans l'eau, l'éther, les huiles grasses et volatiles, se dissout et se décompose

par les acides et à chaud par une solution concentrée de potasse ou de soude. Les huiles non siccatives au contraire laissent une masse gluante, résineuse, qui ne se dessèche pas ; c'est le *cambouis*, soluble dans l'éther, les huiles grasses et volatiles et saponifiable par la potasse, la soude et les acides (66).

On connaît donc aujourd'hui deux classes d'huiles grasses : les huiles siccatives et les huiles non siccatives ; mais, comme l'a si bien fait observer M. Cloëz, il est très difficile de trouver la ligne de démarcation entre ces deux classes.

Toutes, en effet, siccatives et non siccatives renferment les mêmes principes, dans des proportions différentes il est vrai, leur produit d'oxydation à toutes deux paraît avoir une composition identique, enfin les huiles siccatives ne se distinguent pas chimiquement des huiles non siccatives.

En résumé, cette distinction en deux classes peut parfaitement rester établie, mais il faut savoir qu'elle ne repose pas du tout sur un caractère tranché et précis (29).

Action du chlore, du brôme, de l'iode. — Les huiles grasses absorbent à froid le chlore, le brôme et l'iode. Il se forme les acides hydrogénés : *chlorhydrique*, *bromhydrique*, *iodhydrique* et des corps gras durs comme de la cire. Dans ces réactions, chaque équivalent d'hydrogène est remplacé par un équivalent de chlore, de brôme ou d'iode ; l'action du chlore amène une élévation de température sans explosion, l'action du brôme est plus rapide, produit souvent des explosions ; l'iode ne donne pas de combinaisons bien définies.

M. Lefort, en 1852, par l'étude de ces huiles chlorées, brômées, iodées, a été conduit à faire quelques expériences sur la composition élémentaire des huiles grasses végétales. Il a trouvé ainsi que plusieurs huiles provenant des végétaux, n'ayant pas de ressemblance botanique, avaient cependant une composition identique ; c'est ainsi que l'huile de lin et l'huile de faîne ont la même formule, que l'huile d'œillette et l'huile de noisettes ont une composition identique, que l'huile de chenevis et l'huile de noix ont encore la même composition, composition

qui est : proportions presque équivalentes d'hydrogène et de carbone et 4 d'oxygène. D'après les expériences de M. Lefort, toutes les huiles végétales ont quatre équivalents d'oxygène, et toutes renferment moins d'oxygène que de carbone, à l'exception de deux seulement : noix et chenevis qui appartiennent à la série : $C^nH^nO^4$. De ses analyses et de ses expériences, M. Lefort regarde les huiles végétales comme des oléomargarates de glycérine dont la séparation peut s'opérer très facilement. Il croit : 1° que l'oléine est un principe particulier aux huiles grasses végétales, comme la stéarine l'est aux matières grasses animales; 2° que la stéarine, la margarine, l'oléine qui proviennent du règne animal et du règne végétal, ne peuvent pas mieux être comparées qu'à la fibrine, l'albumine, la légumine, la caséine, matières qui, avec des propriétés différentes, possèdent cependant une composition identique; 3° que les modifications dont sont douées ces trois substances permettent d'expliquer les différences physiques qu'on observe quand elles viennent du règne végétal ou animal, la facile absorption de l'oxygène, la manière dont elles se comportent avec les alcalis et les oxydes métalliques, enfin l'identité de composition entre certaines huiles grasses, quoique se solidifiant à des degrés différents et venant de sources diverses (31 .

Dans un deuxième Mémoire, en 1853, M. Lefort a recherché si le chlore, le brôme et l'iode agissaient plutôt sur un des composants ou oléine, ou margarine, ou stéarine; il a vu que tous ces composants perdent une même quantité d'hydrogène, qui, pour la stéarine, correspond à quatre équivalents. La stéarine est la seule dont on connaisse la composition exacte, mais si la composition de l'oléine et de la margarine en diffère peu, le chlore s'y substituerait donc à quatre équivalents d'hydrogène.

L'iode n'enlève aux huiles grasses et à leurs composantsqu'une très petite quantité d'hydrogène, l'iode ne réagit pas sur les acides gras ; le chlore et le brôme, avec les acides margarique, stéarique, ne forment pas de composés particuliers, une petite partie s'y dissout sans donner les acides chlorhydrique, bromhydrique; l'acide oléique se combine très bien avec le chlore et le brôme.

M. Lefort a examiné si le chlore et le brôme agissaient comme oxydants en donnant des acides chlorés et des chlorures de glycérine; mais la glycérine ne se sépare pas.

Le chlore et le brôme réagissent donc sur les huiles et leurs composants comme sur des corps uniques. De là sachant que :

1° L'acide stéarique se transforme par la distillation en acide margarique ;

2° Que le chlore et le brôme ne donnent rien avec les acides stéarique et margarique, mais agissent avec l'acide oléique, il conclut en faveur de Lecanu et pense que non-seulement la margarine et la stéarine sont des corps isomères, mais que l'oléine aussi possède des modifications isomériques qui permettent alors d'expliquer soit la siccativité pour certaines huiles, soit l'identité de composition d'huiles provenant de sources diverses et se solidifiant à des degrés différents. Il résume en disant que les huiles grasses végétales sont des composés en proportions définies constantes d'oléine, de margarine susceptibles de prendre diverses modifications isomériques (55).

Pour terminer les propriétés chimiques des huiles, il nous reste à étudier encore une question très importante, je veux parler de leur saponification.

Saponification des huiles. — On sait que tous les corps gras, c'est-à-dire les principes immédiats des huiles, sont des éthers composés donnant des acides avec l'ammoniaque, et caractérisés surtout par leur décomposition en présence de l'eau à l'ébullition en un alcool triatomique (glycérine) et un acide gras : oléique, margarique, stéarique, avec fixation d'eau. La réaction s'opère plus vite si à l'eau on ajoute un acide ou une base qui tendent l'acide à déplacer l'acide gras, et la base à le saturer. C'est ce dédoublement des corps gras naturels en glycérine et en acides gras qui porte le nom de *saponification.*

Les alcalis caustiques que l'on emploie pour la fabrication des savons ne sont pas les seuls corps qui puissent amener le dédoublement des corps gras.

L'acide sulfurique ajouté en faibles proportions aux huiles grasses,

précipite une matière qui se sépare altérée en partie et combinée avec l'acide sulfurique, ces huiles alors sont plus limpides, ont une composition plus homogène et sont plus propres à l'éclairage; mais si l'on ajoute une plus grande quantité d'acide, elles se décomposent comme avec les alcalis en glycérine et en acides gras qui se combinent avec l'acide sulfurique pour donner les acides : *sulfo-oléique*, *sulfo-margarique*, *sulfo-stéarique.* Pelouze nous a fait connaître que les oxydes anhydres donnaient le même résultat que les alcalis caustiques (32).

Les acides anhydres donnent une réaction lente, difficile et incomplète. Les carbonates anhydres saponifient aussi les corps gras; mais il faut une température de + 250° et au lieu de glycérine, M. Sheurer-Kestner nous a fait voir qu'il se formait de l'acroléine avec beaucoup de gaz inflammables.

(5) Pelouze a analysé les gaz qui se dégagent dans cette opération et a trouvé :

Acide carbonique	75 30
Gaz des marais	11 85
Hydrogène libre	12 85
	100 00

En 1855, Pelouze a communiqué à l'Académie une note sur la saponification des corps gras neutres par les savons. M. de Milly avait déjà prouvé qu'en élevant la température, il suffisait de 4/00 de chaux pour opérer la saponification. On sait donc dès lors expliquer la saponification de Pelouze, car l'eau à + 150° + 160° décompose le savon neutre en un acide et un très basique qui peut dès lors agir sur les matière grasses comme le ferait un alcali (33). Deux ans plus tard, en 1857, M. Bouis a indiqué les phases de l'opération et fait connaître le mode d'acidification (34).

(35) En 1855 Pelouze communique à l'académie un mémoire qui avait déjà été publié à la Société d'agriculture par M. Chevreul (9) sur la saponification des corps gras sous l'influence des matières qui les accompagnent, matières albuminoïdes provenant par exemple dans les huiles de l'enveloppe de la semence. Ce n'était pas là le premier exemple de saponification par matières organiques, car en 1854, Longet

avait fait connaître l'action du fluide séminal, sur les corps gras neutres. Si l'on mélange par exemple de l'huile d'olive et du fluide séminal, il se forme une émulsion qui ne se sépare qu'avec la putréfaction. Cette émulsion est alcaline, mais elle devient acide quand on la porte à une température de + 35° + 40° pendant 14 à 15 heures ; donc là encore c'est une véritable saponification (36). On connaissait aussi les expériences de M. Claude Bernard relatives au dédoublement des corps gras par le sucre pancréatique (37).

M. Roussin en 1858 a examiné l'action du chlorure de soufre sur les huiles, action qui avait déjà été étudiée en 1853 par M. Rochleder (59) et mise en application la même année par M. Gaumond qui en tira parti pour fabriquer ses rouleaux d'imprimerie. D'après M. Roussin : 1 partie de chlorure de soufre pour 10 parties d'huile donne une élévation de température de + 50° + 60°, après quelques instants, il y a dégagement d'acide chlorhydrique et solidification de la masse qui alors est de consistance élastique ; 1 partie de chlorure de soufre pour 30 parties d'huile donne une élévation moins grande de température et la masse est de consistance visqueuse ; 1 partie de chlorure de soufre pour 4 parties d'huile donne en chauffant à + 60° un dégagement d'acide chlorhydriqueet une masse élastique caverneuse (38). Ces produits résistent aux alcalis bouillants, concentrés et étendus ; ils sont insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, les huiles, le sulfure de carbone ; ils sont inaltérables jusqu'à + 150° ; à quelques degrés au-dessus, ils fondent en un liquide brun et donnent des vapeurs blanches acides et nauséabondes. Après une longue ébullition avec les alcalis bouillants et des lavages successifs à l'acide étendu, puis à l'eau distillée, ils renferment en éléments du chlore et du soufre, et alors le plus petit ébranlement leur donne un mouvement vermiculaire qui se continue quelques instants ; enfin sous une pression de 50 à 60 atmosphères, ces produits donnent une masse homogène comme le caoutchouc (70). M. Férra avait déjà observé cette action sur les huiles sans la publier, et c'est en 1853 qu'il avait fait ces premières remarques sur le brômure de soufre saturé. MM. Krafft et Tessié du Mottay ont saponifié les corps gras par le chlorure de zinc anhydre en 1859 ; le chlorure de zinc cristalisé ne saponifie pas les

corps gras à la température de + 200° (39). Les autres chlorures : le chlorure de calcium ne donne qu'une saponification incomplète, et les deux chlorures d'étain saponifient bien les corps gras.

Enfin depuis quelques années, M. Mège-Mouriés saponifie les corps gras en les faisant passer à l'état globulaire ; pour cela, il émulsionne les corps gras avec de l'eau à 45° et qui contient en dissolution 5 0/0 de savon (40).

PROCÉDÉS D'EXTRACTION DES HUILES.

PRÉPARATION.

Les huiles d'origine végétale sont de même nature que les huiles d'origine animale, mais le procédé d'extraction en est différent, en raison de la quantité des matières étrangères qui les accompagnent : les huiles végétales contiennent toujours une plus grande quantité de matières étrangères et leur extraction est plus difficile.

Sans nous arrêter beaucoup sur l'extraction des huiles grasses, je citerai seulement les différents procédés qui peuvent se réduire à quatre principaux .

Le premier consiste à extraire l'huile par une simple expression à froid, après avoir déchiré l'enveloppe qui la contenait ; c'est celui que l'on emploie pour certaines huiles, l'huile de ricin dite à froid ; ces huiles sont appelées : *huiles vierges* ou *huiles de froissage* ou *de fleur.*

Le second procédé consiste en une simple élévation de température pour liquéfier le corps gras. Cette élévation de température s'exécute de différentes manières : tantôt on réduit le corps gras en pâte dans un mortier chauffé et en exprime au moyen de plaques chaudes à + 30° + 60° ; tantôt on ajoute à la pâte 1/5 d'eau bouillante comme le fait M. Josse pour le beurre de cacao ; d'autre fois, on se contente de faire bouillir avec de l'eau la substance qui contient le principe gras, qu'on sépare alors par le refroidissement ; M. Demachy n'emploie que la vapeur d'eau bouillante. Ce procédé s'applique presque toujours au

résidu du procédé précédent et les huiles alors sont dites : *huiles de rebat* ou *de refait*. L'inconvénient de ce procédé est de donner des huiles un peu altérées, à saveur âcre, et susceptibles de rancir plus promptement ; il reste toujours dans ces huiles une matière mucilagineuse qui n'est pas détruite.

Le troisième procédé repose sur la solubilité des huiles dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone ; les substances réduites en pâte ou en poudre sont soumises à ces différents dissolvants. L'alcool est employé pour les huiles des euphorbiacées, l'huile de croton par exemple.

M. Loutsoudie a employé le sulfure de carbone purifié qui comme nous le verrons plus loin, sert non-seulement à l'extraction, mais encore à la purification des huiles. Ce procédé n'a été appliqué par M. Loutsoudie qu'à la purification, car c'est M. Deiss qui en est l'auteur (1) (41) (64). On l'emploie pour retirer les corps gras provenant de la glycérine goudronneuse résidu de la saponification sulfurique, du cambouis, des chiffons servant au graissage des machines, de la sciure de bois provenant de la filtration des huiles, des tourteaux oléagineux, des mares d'olive, etc., etc.

Enfin, le quatrième procédé est celui de la fermentation que l'on met en usage pour les huiles de poisson et les tourteaux d'olive ; mais on fait toujours suivre tous ces procédés de la filtration et de la purification qui comprend l'épuration, la désinfection et le blanchiment.

Le rendement des graines varie beaucoup en raison des espèces, et aussi chez une même espèce, suivant la provenance des graines, la manière dont elles ont été récoltées, l'époque à laquelle elles ont été cueillies. Les fabricants d'huiles du Nord, ont cependant une telle habitude, qu'ils peuvent en écrasant la graine sur l'ongle en apprécier le rendement d'une façon très-approximative.

Je dois faire remarquer ici que dans la nécessité où je me trouvais d'avoir pour mes essais des huiles pures, non mélangées, et même non purifiées, j'ai préparé moi-même toutes les huiles sur lesquelles j'ai opéré, par simple expression à froid suivie de repos et filtration. De cette façon, j'ai été certain de n'avoir dans mes huiles aucun principe étranger, aucun reste de dissolvant, aucun changement amené par la

purification, toutes choses qui font varier beaucoup les réactions chimiques, car nous devons le dire, la plupart des essais chimiques ne sont que des caractères empiriques qui reposent le plus souvent sur la recherche d'un principe étranger à l'huile, principe qui peut ne pas s'y rencontrer, ou y être en quantité variable, ou en avoir été extrait par la purification ou bien encore modifié en partie par les agents employés à la purification.

PROCÉDÉS DE PURIFICATION

PURIFICATION

La purification des huiles comprend leur épuration, leur désinfection et leur décoloration ou leur blanchiment.

Épuration. — M. Loutsoudie a employé le sulfure de carbone à l'épuration des huiles.

M. Wagner, pour *l'huile de navette*, emploie le chlorure de zinc. Il traite l'huile par 1.50/00 de chlorure de zinc, fait passer un courant de vapeur d'eau et agite avec de l'eau avant la filtration. Au lieu d'eau pour lavages, on a conseillé une solution de chlorure de calcium qui facilite la séparation de l'huile.

On a conseillé les alcalis et plusieurs procédés ont été donnés ; M. Evrard en traitant les huiles par une liqueur alcaline a remarqué qu'il se formait trois couches : une couche supérieure d'huile très-neutre, une couche intermédiaire formée d'huile et d'eau alcaline, une couche inférieure de liqueur alcaline.

M. de Keiser traite les huiles par de l'ammoniaque caustique, 600 grammes pour 100 kilogrammes d'huile; il agite un quart d'heure, laisse reposer 13 jours, décante et filtre.

Le liquide ammoniacal qui a entraîné les acides gras peut servir dans la fabrication des savons (11) (62.)

M. Losh, pour la purification des *huiles de lin et de poisson*, leur ajoute 1/20e de potasse ou de soude en solution dans l'eau, fait chauffer le mé-

lange, lui ajoute goutte à goutte 1/4 de son poids de chlorure de chaux filtré et fait bouillir le tout avec de l'acide sulfurique étendu de 30 parties d'eau ; des lavages se font en suite à l'eau chaude (16).

Pour *l'huile de ricin*, qui en rancissant devient mucilagineuse et donne un dépôt abondant, M. Parvesi (17) emploie :

10 parties magnésie calcinée,
25 parties de noir d'os épuré,
1000 parties d'huile de ricin.

Il laisse le mélange pendant trois jours à une température de + 20° + 25° et alors filtre au papier. L'huile se fige alors à une température plus basse qu'auparavant.

Le procédé à l'acide dû à Thénard, qu'on attribue également à Denis de Montfort, consiste à traiter les huiles et surtout celles de colza, par 1, 2, 3 p. 100 d'acide sulfurique 66°, à faire des lavages à l'eau et à filtrer à travers la sciure de bois.

Dans les provinces rhénanes, on bat l'huile dans des barattes avec 2 p. 100 d'acide sulfurique, on sature l'acide par la chaux, on décante et on filtre sur de la flanelle, de la sciure de bois, du charbon à filtrer, du son de froment, de la mousse d'arbre (51) ; quelquefois avant la filtration, on met l'huile pendant dix jours en contact avec de la poudre sèche du tourteau de la graine, après quoi on décante et on filtre.

Cette huile, ainsi purifiée, contient toujours un excès d'acide ou de l'acide sulfo-oléique qui attaque le métal des lampes ; pour saturer cet acide, on suspend dans l'huile des lames de zinc. M. Sacc conseille le procédé suivant : au-dessus de l'huile et pour 50 kilogrammes, on tend une toile sur laquelle on ajoute 2 kilogrammes de tan frais digéré dans 4 kilogrammes d'eau bouillante, on agite de nouveau, on laisse reposer et on décante (56.)

M. Michaud insuffle de l'air à travers l'huile, pendant qu'on y fait tomber l'acide sous forme de filets nombreux et déliés ; l'huile agitée vivement et entièrement mêlée à l'acide, se charge d'air divisé qui forme avec la fèce et l'acide qui s'y combine, un mélange d'une densité moindre qui alors surnage sous forme d'écume. On enlève cette écume et on recommence l'opération jusqu'à ce qu'il ne s'en forme plus. On fait

alors passer un courant de vapeur d'eau pour tenir le mélange à 100°
pendant une demi-heure, on laisse reposer et refroidir l'huile et on filtre. Ces huiles brûlent sans charbonner ni noircir la mèche (12.)

M Roth, dans les *huiles pour machines*, empêche la formation du cambouis, en faisant chauffer ces huiles et y ajoutant du minium en poudre très-fine. Il les appelle alors : *huiles épurées pyroléines*. Leur point de congélatiou est aussi abaissé.

M. Henri William Spencer soumet à l'ébullition les *huiles animales pour machines*, et leur ajoute une décoction de noix de Galle. Au bout de six heures, il ajoute une quantité suffisante d'acide sulfurique pour augmenter la densité de l'eau et précipiter les matières albumineuses, gélatineuses, fibreuses,

Pour les huiles employées dans l'horlogerie, on se contente de neutraliser les acides libres contenus dans ces huiles.

Pour essayer si une huile est épurée ou si elle ne l'est pas, 1° M. d'Arcet lui ajoute 1 p. 100 d'acide sulfurique, agite une heure environ, lui ajoute de l'eau et laisse reposer ; l'huile épurée laisse un dépôt blanc, l'huile non épurée donne un dépôt noir.

2° Les huiles épurées ne doivent ni noircir, ni charbonner les mèches, ni être colorées ou troubles, ni trop fluides. En faisant brûler une quantité égale de chaque huile avec une mèche de veilleuse, en examinant la durée de l'huile, la qualité de la lumière, l'éclat de la lumière, on pourra juger facilement.

Désinfection. — Quelques huiles chauffées à une haute température + 240°, perdent facilement leur odeur.

C'est ainsi que M. Dubrunfault emploie le procédé de la friture en ajoutant quelques gouttes d'eau dans l'huile portée à l'ébullition.

A Hambourg, M. Puscher de Nuremberg, purifie l'huile de colza pour les usages culinaires en lui ajoutant 3 p. 100 de fécule, chauffant à ébullition pendant plusieurs heures jusqu'à dégagement complet d'odeurs infectes. Le produit est sans odeur ni saveur et rancit moins facilement (52.)

Enfin, ces derniers temps, MM. Wurtz et Willm ont proposé

de faire passer dans l'huile de colza un courant de vapeur d'eau à + 116°, 120° qui entraîne l'odeur et l'âcreté de l'huile sans la solidifier. On fait ensuite des lavages avec une solution de carbonate de soude (62.)

Quant aux huiles de poisson, de baleine, que l'on mêle à l'huile de colza pour l'éclairage, il est plus difficile d'arriver à leur désinfection complète :

M. Davidson, d'Edimbourg a essayé l'emploi du chlorure de chaux et de l'acide sulfurique.

En Angleterre, on a essayé le charbon d'os et la filtration sur le charbon animal.

En France, on a essayé : 1° le bichromate de potasse et l'acide oxalique; 2° un lait de chaux, de la craie, en chauffant et filtrant ensuite au charbon; 3° à Rouen, on emploie la craie, la vapeur d'eau et l'acide sulfurique avec filtration sur le noir.

Ces huiles sont décolorées et non désinfectées ; du reste, MM. Girardin et Preisser ont répété ces différents procédés, et ils ont vu :

1° Que par l'action du chlorure de chaux, la filtration sur charbon et l'exposition au soleil, l'odeur s'affaiblissait de plus en plus;

2° Qu'une simple exposition de plusieurs mois au soleil, amenait déjà une désinfection sensible;

3° Que l'huile de baleine soumise à l'action d'une lessive caustique donnait deux couches : une supérieure d'huile décolorée mais odorante, une inférieure d'alcali coloré (18.)

Ainsi, en résumé, pour les huiles de poisson, il n'y a pas de procédé de désinfection, à moins que, comme dans le commerce, ces huiles ne soient falsifiées de moitié par des huiles de graines ; et les meilleurs procédés sont celui de l'action simultanée d'un alcali, de la vapeur d'eau et de l'acide sulfurique et celui de la lessive caustique à froid accompagnée de plusieurs lavages.

Décoloration. — M. Brunner pour décolorer les huiles, les émulsionne avec de l'eau gommeuse, puis ajoute à cette solution 2 p. de charbon de bois pilé pour 1 p. d'huile. Il obtient une pâte qu'il fait sé-

cher à 100°. Le produit sec est traité à froid par l'éther ou le sulfure de carbone et soumis ensuite à la distillation (65).

Le procédé de la Grande-Vilette consiste dans la filtration à travers un charbon de schiste ; ce procédé a l'inconvénient de donner une grande perte d'huile qu'on ne peut enlever du charbon qu'au moyen de l'éther.

Les huiles siccatives, de lin par exemple, filtrées sur charbon animal, sont complétement décolorées par les rayons solaires. La filtration doit toujours précéder l'exposition au soleil. (M. Mulder) (44).

M. le docteur E. Winckler décolore l'huile de lin, en la faisant bouillir avec un mélange d'étain et de plomb en grenaille. Quand les métaux commencent à se liquéfier, on ajoute un peu d'os de seiche. Quand ils sont fondus on retire du feu et on ajoute peu à peu du sulfate de zinc calciné. On laisse refroidir et on filtre. L'huile de lin, claire alors comme de l'eau, est employée pour la peinture (20).

En 1857 M. Landois a présenté à l'Académie un mémoire sur l'application de l'oxygène à la purification des huiles.

Cette application de l'oxygène à la décoloration constitue le procédé anglais. En Angleterre, en effet, on se sert de bassins en bois très longs et très larges et seulement d'une hauteur de 0m35. Dans le fond de ces bassins sont placés des serpentins en plomb chauffés par un courant de vapeur. On introduit dans ces bassins une hauteur de 0m20 d'eau et par dessus 0m05 d'huile. On chauffe l'eau à 100° et au bout de 10 à 15 heures, l'huile est blanchie (47).

La chaleur a été essayée pour la décoloration des huiles : c'est en tenant l'huile de pavot 5 heures au-dessus d'eau à + 90° + 95° qu'on arrive à pouvoir la rendre réfringente pour son emploi dans le microscope.

M. Payen décolore les huiles de poisson dans des chaudières à + 100°, avec l'aide d'une solution saturée de potasse ou de soude à 40 ou 50°. Les huiles sont ensuite filtrées sur une chausse.

On décolore très-bien les huiles de palme et de lin par l'action combinée de l'air et de la vapeur d'eau à 100°.

En 1855 M. le docteur Pohl, professeur adjoint de chimie à l'École impériale polytechnique de Vienne, en examinant l'action de la chaleur sur

l'huile de palme, a vu qu'à + 240°, on obtenait l'huile de palme complétement blanchie. Ainsi porter rapidement l'huile 12' à 240° dans des vases en fonte et couverts.

L'huile traitée en grand est plus blanche que celle des essais en petit ; de plus, l'odeur empyreumatique acquise se dissipe peu à peu et est remplacée par l'odeur propre de l'huile, odeur de violette (21).

M. Henry Adkins, blanchit l'huile de palme au moyen du chlorate de potasse décomposé par un acide minéral qu'on fait agir sur l'huile de 10 minutes à 1|2 heure (22).

La quantité de chlorate varie avec le degré de coloration de l'huile. Ordinairement, on emploie :

300 livres d'eau
40 de chlorate
100 d'acide chlorhydrique.

L'huile de palme se blanchit encore par le chlore, par le bichromate de potasse et l'acide chlorhydrique.

M. Rougier la décolore au moyen du péroxyde de manganèse et de l'acide chlorhydrique et des lavages à la vapeur d'eau (46).

DEUXIÈME PARTIE

EXAMEN DES DIFFÉRENTS PROCÉDÉS D'ANALYSE.

Les différents procédés mis en pratique pour reconnaître la pureté d'une huile donnée, peuvent se diviser en trois groupes :

Procédés organoleptiques.
Procédés physiques.
Procédés chimiques.

Je vais passer en revue chacune de ces méthodes en ayant soin de faire ressortir ce que dans toutes ces expériences répétées avec les soins les plus minutieux, j'ai pu observer de particulier dans chacune d'elles. Je noterai en passant les réactions qui m'auront paru et les plus exactes et surtout les plus caractéristiques.

Deux tableaux accompagnant cet examen critique, résumeront et mettront en évidence, l'un les procédés physiques, l'autre les procédés chimiques employés jusqu'à ce jour ; et dans chacun, les réactions les plus sensibles et les plus nettement caractérisées seront indiquées par des *astérisques*.

PROCÉDÉS ORGANOLEPTIQUES.

Odeur. — L'odeur seule peut suffire quelquefois aux commerçants, et les opérateurs en se frottant l'intérieur des mains avec quelques gouttes d'huile, ont tellement cette habitude de l'odorat, qu'ils peuvent reconnaître des traces de certaines huiles dans d'autres, à la condition toutefois que ces dernières soient peu odorantes. La chaleur quelquefois est nécessaire pour mettre l'odeur davantage en évidence ; dans ce cas, on fait chauffer comparativement quelques gouttes, et de l'huile à essayer et d'une huile de même nature dont on connaît la pureté.

M. G P. Clarke a remarqué que l'odeur se dégageait mieux aussi par l'addition d'acide sulfurique (60). Il y a cependant bien des cas où l'odeur peut varier : le lieu de provenance, la température du sol peuvent être des causes de cette variation ; l'expression, selon qu'elle a été faite à froid ou à chaud, peut encore être une cause de changement d'odeur.

Saveur. — Par la saveur, les industriels arrivent quelquefois à reconnaître d'une manière surprenante la plus ou moins grande pureté d'une huile et même sa provenance ; nous connaissons tous l'habileté des dégustateurs d'huiles.

Ces procédés organoleptiques sont les moins nombreux ; on comprend en effet toute l'habitude qu'il faut avoir pour arriver à ce résultat et qui ne peut-être satisfaisant, ou plutôt suffisant, que dans le cas où l'analyse n'est pas d'une nécessité absolue.

PROCÉDÉS PHYSIQUES.

La physique nous donne quelquefois de très bonnes indications, et nous verrons plus loin le parti que l'on peut tirer, et de la physique moléculaire au moyen des figures de cohésion et de la capillarité et de la lumière au moyen des indices de réfraction.

Figures de cohésion. — Nous savons que très souvent l'adhésion qui se manifeste entre les liquides dissemblables est parfaite, et en vertu de la complète mobilité des molécules, les deux liquides s'incorporent parfaitement et il y a dissolution complète. Exemple : l'alcool et l'eau. D'autres fois, la cohésion des molécules des deux liquides, peut balancer leur adhésion mutuelle et alors ces liquides se saturent exemple : l'éther et l'eau. Enfin, il est des cas où leur séparation est complète, et cela se voit pour l'eau et les huiles grasses.

M. Tomlinson, le premier, a attiré l'attention, dans ces phénomènes, sur les effets curieux de l'espèce de lutte qui s'engage ainsi entre les forces de la cohésion et de l'adhésion (26-58). Si, par exemple, à la surface d'une eau pure, on dépose avec soin une goutte d'un liquide qui y est peu ou point soluble, l'adhésion de cette goutte pour l'eau la force de s'étaler à sa surface en forme de membrane, mais alors aussitôt la cohésion produit une réaction et le résultat final est une figure. Ce sont ces figures qu'on nomme : *Figures de cohésion.*

Cela dit, chaque liquide a sa figure, de sorte qu'à la simple vue du dessin produit, un œil exercé peut reconnaître la nature du liquide ajouté à l'eau. M. Tomlinson va plus loin :

Il croit pouvoir reconnaître un mélange de deux huiles ajouté à l'eau; il a déterminé les figures de deux huiles seulement, celle de l'huile d'olive et celle de l'huile de colza.

En continuant ces expériences, j'ai été frappé moi-même des caractères tranchés que donnaient les huiles fixes et que m'ont donne surtout les huiles de ricin et de croton qui produisent des cercles concentriques irrisés d'une grande beauté, l'huile de croton surtout, dont on peut, par ce moyen seul, déceler la présence de quelques centièmes dans l'huile de ricin.

J'ai toujours opéré dans ces expériences en agissant sur l'eau à une température de + 15 ou 20° qui est indispensable, dans des verres coniques de 0,05 cent. de diamètre, en ayant soin, après chaque expérience, d'éliminer la présence de tout corps gras par des lavages à l'acide et à la potasse caustique.

Je reproduis ici les figures données par quelques huiles des plus importantes :

Les figures I et II représentent la figure de cohésion de l'huile d'œillette. La goutte d'huile déposée avec précaution à la surface de l'eau, s'étend d'abord en donnant un disque formé sur les bords par des yeux légèrement espacés, qui se réunissent au bout d'un instant, pour former une sorte de dentelure qui donne à la fin une surface unie d'huile au milieu de laquelle se trouvent quelquefois dispersées deux ou trois goutelettes d'eau, quelquefois même une seule goutte qui occupe le centre de la surface huileuse.

Le résultat final de la cohésion de l'huile de sésame est donnée par la figure III, qui représente à la surface de l'eau une simple goutelette d'huile plus ou moins arrondie et entourée d'yeux très petits et très nombreux qui se distinguent facilement de ceux que nous allons voir avec l'huile d'arachide en ce qu'ils sont beaucoup plus petits et beaucoup plus nombreux.

La figure n° IV de l'huile d'arachide ne diffère en effet de celle de l'huile de sésame que par ses yeux disséminés autour de la goutelette d'huile qui sont et moins nombreux et aussi de deux grandeurs différentes.

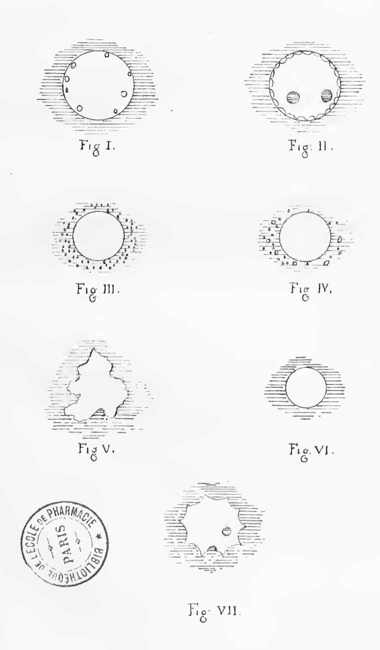
L'huile d'olive est caractérisée par la figure n° V. J'ai essayé une huile d'olive venant de Grasse, une seconde venant de Marseille, une troisième qui m'a été fournie par M. Marais : toutes trois m'ont donné la même figure ou du moins une figure affectant à peu près la même forme.

La figure n° VI représente la figure de cohésion de l'huile de colza qui, après avoir passé la phase de l'adhésion, produit d'abord un cercle formé par des petits yeux très fins qui disparaissent en laissant à leur place une espèce de dentelure qui, en s'effaçant elle-même, donne finalement une simple goutte d'huile à la surface de l'eau.

L'huile de navette produit toujours par sa cohésion la figure n° VII, dont les bords ne sont quelquefois pas tout à fait aussi anguleux et qui finissent toujours par s'arrondir peu à peu.

Restent encore deux huiles, dont nous avons étudié les figures et qui

Figures de Cohésion.



F Chatin. inv et aut.

sont caractéristiques par leurs irrisations; je veux parler des deux huiles de ricin et de croton (27).

Une goutte d'huile de ricin s'étale lentement à la surface de l'eau jusqu'à la circonférence du verre en produisant de belles irrisations argentées et en laissant sur les bords quelques goutelettes peu nombreuses et qui y restent adhérentes.

L'huile de croton s'étale subitement à la surface de l'eau, et donne des irrisations bien plus belles que celles de l'huile de ricin. Ce sont des cercles concentriques de toute beauté qui entourent la goutte d'huile ; peu à peu, ces cercles irrisés, disparaissent, et il ne reste plus que la goutte d'huile à la surface de l'eau.

Mais il est un fait remarquable :

Si nous essayons par ce procédé de l'huile de ricin contenant de l'huile de croton, les figures de cohésion sont complétement modifiées : la goutte d'huile de ricin au lieu de s'étaler lentement, produit brusquement les irrisations de l'huile de croton, et sans laisser aucune goutelette sur les parois du verre, se retrouve tout entière au milieu de la surface de l'eau.

J'ai reproduit cette figure en déposant une goutte d'huile de ricin à la surface de l'eau, et en touchant à peine cette goutte avec une baguette de verre qui n'avait qu'effleuré la surface d'une goutte d'huile de croton.

Pour résumer : ces figures de cohésion peuvent rendre de grands services, soit pour reconnaître la nature d'une huile pure, soit pour constater la pureté d'une huile donnée ; mais, à part l'huile de ricin et l'huile de croton, je ne crois pas qu'il soit bien facile de déterminer, par ce procédé, la nature d'un mélange de deux huiles.

J'ai de plus répété toutes ces expériences sur des huiles déjà anciennes. Le nombre considérable de petits yeux disséminés sur toute la surface paraîtrait être encore un caractère des huiles rances. — La température à laquelle on opère dans ces essais, n'est pas à négliger ; toutes mes expériences ont été faites à une température de $+ 15^0$ à $+ 20^0$. La goutte d'huile doit être déposée lentement à la surface de l'eau et à une hauteur de 2 à 3 millimètres.

Capillarité. — Puisque nous sommes maintenant à examiner les forces de cohésion, faisons remarquer qu'une branche importante de la physique, *la capillarité*, n'a pas encore été invoquée pour l'essai des huiles.

Nous savons cependant que dans un même tube capillaire, chaque liquide s'élève à une hauteur déterminée et qui est toujours la même à une même température.

La hauteur capillaire d'un liquide, d'une huile par exemple, une fois déterminée, est donc une propriété physique de ce liquide, de cette huile tout aussi bien que sa densité, son point de congélation, d'ébullition, etc.

C'est là un procédé nouveau pour l'essai des huiles, que j'ai entrepris récemment, et qui m'est venu à l'idée trop tard, hélas! pour me permettre d'en présenter aujourd'hui quelques résultats à mes juges. Mais il fera partie d'un petit travail que je publierai aussitôt terminé, et qui, je crois, rendra de grands services, surtout à l'analyse quantitative des mélanges d'huiles.

Densité. — Les différentes huiles ont des densités différentes, densités qui changent avec la température. Si donc, connaissant la densité des huiles, on consulte la table indiquant les poids des différentes sortes à toutes les températures, l'espèce d'huile est vite déterminée. On a donc construit des aréomètres spéciaux dits : *oléomètres*.

Oléomètre Lefebvre. — Le premier instrument de ce genre a été conduit en 1839 par M. Lefebvre, d'Amiens, sous le nom d'*oléomètre à froid*; il est basé sur la différence de densité des huiles à une même température + 15°. C'est un aéromètre ordinaire dont le réservoir est plus grand et la tige plus longue.

Cette tige porte une échelle graduée où sont inscrites les densités des différentes huiles. on a retranché le premier et le dernier chiffre ; il n'y a que les deux du milieu. Les chiffres de 1 à 40 sur l'échelle doivent être précédés de 9 pour exprimer la densité et le poids de l'hectolitre. A gauche de l'échelle, et vis-à-vis de la densité, se trouve le nom de

l'huile représentée par une couleur vérificative : coloration produite sur chaque espèce d'huile par l'acide sulfurique concentré; le niveau est ainsi mieux indiqué. Cet instrument, avons-nous dit, a été gradué à + 15° c.; mais comme la densité des huiles varie avec la température, M. Lefebvre a donné un tableau qui fait connaître les poids des différentes huiles à l'hectolitre et pour les températures comprises entre + 6° et + 30°. Avec cet oléomètre, il faut donc opérer à + 15°, ou alors faire les corrections qui se font de la manière suivante :

Ajouter ou retrancher 0.001 à la densité trouvée pour chaque degré et demi au-dessous ou au-dessus de + 15° c.

Ainsi, si nous opérons à + 21° c., il faut ajouter à la densité trouvée 0 004 et les retrancher si on opère à + 9°.

Oléomètre Laurot. — En 1841, M Laurot a proposé un oléomètre dit *oléomètre à chaud*, qui est fondé sur ce qu'à + 100° les huiles n'ont pas la même densité et présentent des différences appréciables. Cet instrument est spécial pour l'huile de colza et nous en verrons les applications à cet article. Il se compose d'une burette en fer blanc servant de bain-marie, dans lequel on place un cylindre creux renfermant l'huile à essayer. Quand la température de l'huile est à + 100°, ce qui est indiqué par un thermomètre, on y plonge un aréomètre dont le zéro est le point où il s'enfonce dans l'huile de colza pure. Il y a 200 parties égales au-dessous du zéro et 20 à 25 au-dessus.

M. Laurot a dressé des tables qui montrent les degrés que marque son instrument pour des mélanges de 5, 10, 15/00 de toutes sortes d'huiles ajoutées à l'huile de colza. Cet instrument ne peut plus servir quand l'huile de colza est falsifiée par l'acide oléique.

Elaïomètre Gohley.—En 1843, M. Gohley, pharmacien de Paris, a imaginé un densimètre nommé *élaïomètre* ; mais c'est un instrument qui n'a pas un emploi général et qui est destiné tout particulièrement à l'analyse des mélanges des huiles d'olive et d'œillette. Cet instrument, fondé sur la différence de densité entre l'huile d'olive et l'huile d'œillette, est un aréomètre à boule assez volumineuse surmontée d'une tige

5

très fine qui, à + 12° 5 (température des caves à huile), marque zéro en bas dans l'huile d'œillette et 50 en haut dans l'huile d'olive. L'intervalle est divisé en 50 parties égales. A l'article huile d'olive, nous verrons le mode d'emploi de cet instrument et la manière de faire les corrections quand la température est inférieure ou supérieure à + 12° 5.

Alcoomètre Gay Lussac. — Enfin, l'alcoomètre C. de Gay Lussac peut encore servir pour la détermination des densités, et pour cela, comme l'a proposé M. Heydenreich, on prend l'eau pour unité et on part de l'huile de suif jusqu'à l'huile de ricin en se servant de la table des densités de M. Schübler. M. Eugène Marchand s'en sert pour l'analyse de l'huile d'olive : les degrés 54 et 60 expriment en effet toutes les densités spéciales aux huiles d'olive, d'œillette et d'arachide.

Balance hydrostatique. — M. Van Kerckhoff, professeur à l'université de Groningue, détermine la densité au moyen de la balance hydrostatique et non au moyen des densimètres (73).

Procédé Donny. — M. Donny se sert d'un procédé tout particulier et très ingénieux : il colore l'huile à essayer avec de l'orcanette ou de la coralline, en prend une goutte au moyen d'un tube effilé qu'il plonge dans une éprouvette contenant l'huile type. Il dépose avec précaution la goutte au milieu de l'huile type et alors, ou la goutte monte à la surface, ou elle descend, ou elle reste stationnaire, selon que la densité de l'huile à essayer est ou inférieure ou supérieure ou égale à la densité de l'huile type (10).

La densité peut certainement donner de bons renseignements, et ces instrnments peuvent rendre de grands services ; mais je ne crois pas qu'ils puissent fournir des indications assez précises pour que d'après le chiffre indiqué de la densité, on puisse conclure en faveur d'une fraude.

1° Les densités des huiles sont d'abord trop rapprochées.

2° Il faut bien savoir que lorsque les huiles vieillissent, leur densité augmente, quoique cette augmentation ne porte que sur les deux dernières décimales.

3° On comprend très bien qu'en mélangeant des huiles de densité différente, on peut parvenir à former une huile de même densité que celle de l'huile type. Il est donc très difficile, ou pour mieux dire presque impossible, de reconnaître la pureté d'une huile par son poids seulement.

CHALEUR

Procédé Maumené et Fehling. — En 1852, M. Maumené (37) a remarqué qu'il y avait élévation de température quand on mélangeait 50 grammes d'huile avec 10 cent. cubes d'acide sulfurique à 66°. M. Fehling a répété la même expérience avec 15 grammes d'huile seulement. Ces deux messieurs ont remarqué que l'élévation de température était différente pour plusieurs huiles et qu'elle était beaucoup plus élevée avec les huiles siccatives qu'avec les huiles non siccatives, et de plus que les huiles siccatives donnaient même un dégagement d'acide sulfureux. L'élévation de température, et j'entends par là la différence entre la température initiale de l'huile et sa température après son mélange avec l'acide, l'élévation de température, dis-je, dépend et de l'action chimique et de beaucoup d'autres causes, telles que la proportion de l'acide, son degré de concentration, la durée de son action sur l'huile, la nature du vase où on a fait le mélange, la capacité calorifique de ce vase. Il faut donc, pour arriver aux mêmes résultats, se mettre dans les mêmes conditions et opérer avec beaucoup de précautions. C'est une expérience qui peut bien donner quelques indications, mais qui, en présence de certains mélanges, devient complètement nulle. On peut cependant, par ce procédé, reconnaître si une huile est siccative ou ne l'est pas.

Coefficient de dilatation. — M. Chateau a encore déterminé les coefficients de dilatation de quelques huiles. Il a aussi recherché le point de congélation d'un grand nombre d'entre elles et examiné leur combustibilité en déterminant la quantité d'huile brûlée en une heure et en même temps la quantité d'eau vaporisée (24).

Électricité — *Diagomètre de Rousseau.* — M. Rousseau a essayé la

conductibilité de l'électricité par les huiles et a construit un instrument nommé *diagomètre*, fondé sur la propriété qu'ont les huiles grasses, à l'exception de l'huile d'olive, de conduire facilement l'électricité.

Cet instrument n'est qu'une pile galvanique sèche : un fil communiquant avec la terre et l'autre plongeant dans une capsule métallique qui communique au pivot d'une aiguille aimantée. Un cercle divisé est tracé sur la cloche qui recouvre l'aiguille. L'huile à essayer se place dans la capsule : l'arc de cercle parcouru par l'aiguille et le temps que cette aiguille met à atteindre sa plus grande déviation, indiquent la plus ou moins grande conductibilité de l'huile. Ainsi, moins l'huile conduit l'électricité, plus la déviation est lente. L'huile d'olive conduit 675 fois moins bien que toute autre huile végétale.

Lumière. — *Indices de réfraction.* — En 1863, M. Ch. Torchon a présenté à notre école une thèse où il a su mettre à profit les belles leçons de notre savant professeur de physique, M. Buignet.

Comme moyen d'analyse qualitative et quantitative, moyen indiqué par M. Buignet, il utilise la réfraction, et ce sont les indices qui lui viennent en aide pour l'analyse de quelques corps et entre autres des huiles grasses. Pour la recherche des indices, il emploie le procédé de la déviation minimum et on sait que pour cela, il faut connaître deux choses : l'angle refringent du prisme et l'angle de la déviation minimum, deux valeurs qu'on peut facilement obtenir au moyen du goniomètre de Babinet et qui alors permettent d'appliquer la formule

$$n = \frac{\sin \frac{d + g}{2}}{\sin \frac{g}{2}}$$

n étant l'indice, g l'angle refringent du prisme et d l'angle de déviation minimum.

Mais comme le spectre dans la lunette est toujours très-large, relativement au diamètre du réticule, pour avoir d'une façon rigoureuse l'angle de déviation minimum, M. Torchon prend pour point de repère la raie spectrale D du sodium qu'il obtient facilement en se servant sim-

plement d'une lampe à alcool dans laquelle il a fait dissoudre quelques fragments de sel marin. De cette façon, les erreurs ne portent que sur le 4[e] chiffre des décimales et ne dépassent pas 2 à 3 dix millièmes. De plus, il a soin de mettre l'atmosphère et le corps dans un parfait état d'équilibre de température et de tenir compte de cette température, car la théorie et l'expérience font savoir que l'indice de réfraction d'un même corps varie avec la température, croît avec la densité. C'est ainsi qu'à + 16° les huiles d'œillette et de noix ont le même indice et qu'à + 21° la divergence est de 0,0004. Ce fait a donc encore son importance, puisqu'il permet de distinguer à une température donnée deux huiles qu'on ne savait distinguer à une température plus inférieure (71).

Les indices de réfraction des huiles, bien que assez rapprochés les uns des autres, peuvent donc dans quelques cas être consultés comme moyen d'analyse qualitative et ont au moins cet avantage de donner des résultats précis; il est évident que l'indice de réfraction ne pourra pas indiquer la pureté d'une huile, mais au moins, si cet indice n'est pas ce qu'il doit être en tenant compte de la température et de la densité, on pourra conclure que l'huile est falsifiée.

Mais dans toutes ces expériences, il faut toujours commencer par examiner les propriétés organoleptiques des huiles, et voir si elles sont préparées d'ancienne date ; car dans ce cas, la densité variant à mesure qu'elles vieillissent, il faudrait en tenir compte dans la détermination des indices.

Ce procédé est peu facile, il est vrai, et peu pratique pour des commerçants ; mais cependant comme nous le verrons, il peut rendre les plus grands services dans l'analyse quantitative, en donnant un nouveau procédé de dosage en centièmes et en volume, sachant que l'indice d'un mélange est proportionnel aux quantités de chaque composant, ces quantités évaluées en volume et non en poids. M. Torchon a déterminé les indices de quelques huiles à + 16° et à 21°.

J'ai moi-même, dans les mêmes conditions, répété ces expériences à la température de + 21° et je dois avouer que je n'ai pas exactement obtenu les mêmes chiffres que M. Torchon, si ce n'est seulement pour

deux huiles, celle d'amandes douces et celle d'œillette. La densité est certainement là la cause de ces différences.

Polarisation. — Quant à la lumière polarisée, les huiles n'ont pas d'action sur elle, et celles qui ont une action dévient très-faiblement le plan de polarisation, de sorte qu'on ne peut pas utiliser la polarisation circulaire.

Acoustique. — L'acoustique encore a été mise à profit dans le procédé chimique de M. Boudet par MM. Soubeiran et Blondeau qui tiennent compte du son produit par les huiles solidifiées lorsqu'on les percute au moyen d'une tige de verre.

En 1858, dans un mémoire lu à la Société industrielle de Mulhouse, M. Roth a indiqué un procédé reposant à la fois sur plusieurs moyens physiques réunis. Ce procédé dit : *par la glace et à l'aide du thermomètre*, est basé :

1° Sur la densité des huiles,

2° Sur leur point de congélation,

3° Sur la séparation des corps d'après leur densité,

4° Sur le changement de couleur et de forme des huiles par un abaissement de température.

Voici les résultats : 1° Si deux huiles mélangées sont de densité différente et si leur point de congélation n'est pas le même, ces deux huiles se superposent par ordre de densité décroissante de bas en haut ; et par le refroidissement successif, c'est celle dont le point de congélation est le plus élevé qui se congélera la première.

2° Les huiles d'égale densitité et de point de congélation différent, donnent un mélange dont le point de congélation sera inférieur à celui des huiles mélangées.

3° Des huiles de densité différente, mais dont le point de congélation est le même, donneront un mélange qui se congélera à un degré inférieur à celui des huiles mélangées. On opère dans des tubes de même diamètre, aussi minces que possible, en comparant les huiles à essayer à des huiles types. On plonge les tubes dans un mélange réfrigérant

avec un thermomètre, et on voit le temps nécessaire à leur solidification en examinant les formes et les colorations qu'elles affectent. On sort les tubes du mélange réfrigérant et on constate le temps qui leur est nécessaire pour redevenir liquides et limpides (67).

Les huiles de suif, d'arachide, de spermaceti se solidifient instantanément. L'huile d'olive demande 3 ou 4 heures.

Ce procédé résume à peu près toutes les recherches des marchands d'huile qui emploient encore simultanément les colorations produites par l'acide sulfurique. Il est du reste excessivement simple, facile à mettre en pratique, donne toujours de bonnes indications et amène à des résultats qui, dans la plupart des cas, sont satisfaisants pour les besoins du commerce, mais qui dans une expertise ne sont point suffisants pour conclure et sont pour ainsi dire presque nuls quand il s'agit de faire une analyse quantitative, de déterminer la proportion des composants constituant un mélange.

PROCÉDÉS CHIMIQUES.

De tous les procédés, les plus nombreux sont encore les procédés chimiques et ce nombre en fait précisément un véritable rempart pour les fraudeurs qui profitent du cahos où se trouve ainsi jetée la science, pour augmenter le nombre de leurs tromperies.

Les premières observations chimiques ne commencent qu'en 1819 et ce n'est pourtant que depuis ces dernières années que l'on arrive à trouver une méthode un peu générale. Ce sont MM. Poutet et Boudet les premiers qui ont eu recours aux méthodes chimiques pour ce genre d'essai.

Procédé Poutet. — M. Poutet, en 1819, pour reconnaître un mélange d'huile d'olive et d'huile d'œillette, employa d'abord le nitrate acide de mercure, mais avec de telles précautions que nous ne devons pas négliger de les faire connaître. Le réactif devait être récemment préparé et de la façon suivante :

6 grammes de mercure.
7 grammes 50 cent. d'acide azotique à 38° B.

C'était donc un mélange d'acide azotique en excès, d'un peu d'acide hypoazotique, de proto, de deuto nitrate et peut-être de nitrite de mercure. L'auteur employait huit grammes de ce réactif pour 96 grammes d'huile, agitait pendant deux heures et portait à la cave pendant vingt-quatre heures. Il remarqua que l'huile d'olive se solidifiait, l'huile d'œillette restait liquide et les autres donnaient un noyau solide entouré d'une couche liquide.

Il faut remarquer que pour le mélange d'huile d'olive et d'huile d'œillette, le réactif n'est sensible qu'autant qu'il y a dans l'huile d'olive au moins 1/10 d'huile d'œillette.

Procédé Boudet. — M. Félix Boudet, en 1832, reconnut que là c'était l'acide hypoazotique qui solidifiait l'huile d'olive ; c'est alors qu'il employa la saponification des huiles avec son mélange :

0,15 d'acide hypoazotique
0,45 d'azotique à 35°

Il remarqua : 1° que ce mélange pouvait solidifier 5 grammes d'huile d'olive pure en moins de 1 heure 1/4 ; 2° qu'il y avait un retard de 40' avec 1/00 d'huile d'œillette, de 90' avec 1/20.

M. Boutin a reconnu que l'acide hypoazotique devenait bioxyde d'azote en cédant deux équivalents d'oxygène au corps gras (48.)

A ce produit solide de l'huile d'olive, M. Boudet donna le nom d'*Élaidine* ; mais ce produit était déjà connu depuis 1780 et avait été découvert par M. Tillet qui avait étudié l'action des acides nitreux et nitrique sur les huiles et publié un grand nombre d'expériences dans les mémoires de l'Académie. Que se passe-t-il dans cette réaction ? on ne le sait pas encore au juste. Peut-être l'oléine serait-elle transformée en son isomère l'élaïdine ! Il est probable que l'acide nitreux exerce une action profonde sur une petite quantité d'acide oléique, et que la plus grande partie éprouve un ébranlement moléculaire qui le modifie. Gottlieb a remarqué, comme Pelouse et Boudet, qu'il y a en même temps formation d'un peu d'ammoniaque et d'un corps huileux neutre (3). L'élaïdine fond à + 32°. Meyer la purifie en exposant sa solution éthérée à 0° et la séparant du dépôt qui se forme. M. Boudet examine aussi les colorations que donne l'acide hypoazotique aux différentes huiles. Il emploie 0,06 de son mélange pour 5 grammes d'huile à la température de + 17°.

Le réactif nous a paru assez sensible pour l'huile de ricin qui devient jaune doré et ne se solidifie qu'après 603 minutes, et pour l'huile d'olive qui prend une coloration vert bleuâtre. C'est un des réactifs qui méritent le plus d'attention et qui nous a paru donner les réactions les plus exactes, sans toutefois donner des réactions bien caractéristiques.

MM. Soubeiran et Blondeau préfèrent le réactif de Poutet, avec lequel ils tiennent compte non-seulement de la consistance des huiles solidifiées, mais encore du son qu'elles rendent lorsqu'on les percute avec

une tige de verre. Je ne sais si ces deux causes suffisent pour faire préférer le réactif Poutet; mais je crois pourtant mieux estimer celui de M. Boudet; car d'abord comme je l'ai dit plus haut, le nitrate acide de mercure n'est sensible que lorsque l'huile d'olive contient au moins 1/10 d'huile d'œillette, ensuite ce nitrate acide est de nature très complexe et est formé de divers éléments qui peuvent, en réagissant les uns sur les autres donner lieu à des combinaisons imprévues et être très souvent une cause d'erreur.

Procédé Fauré (*ammoniaque*). — En 1839, M. Fauré a proposé l'ammoniaque. Il emploie 1 partie d'ammoniaque pour 10 parties d'huile ; il examine la coloration et la consistance de l'huile solidifiée. Il essaye aussi le procédé de M. Boudet en employant 3 0/0 d'acide c'est-à-dire un peu plus du double de la quantité indiquée par l'auteur et avec ce réactif il obtient la coloration *rose pâle* pour l'huile de lin. Cette réaction est assez caractéristique, car l'huile de lin habituellement donne toujours des réactions très-foncées.

Avec l'ammoniaque, l'huile de ricin donne une masse unie, peu épaisse et de couleur blanc de lait. L'huile de foie de morue donne une masse épaisse grenue jaune doré.

Procédé Diésel. — M. Diésel, le premier, a proposé les colorations produites par l'acide azotique seul et concentré. Avec ce réactif, l'huile d'olive se colore en vert puis en brun au bout de douze heures ; mélangée à de l'huile d'œillette, elle reste blanc jaunâtre persistant.

Procédé Barbot. — En 1846, M. Barbot se sert d'acide azotique saturé de bioxyde d'azote. On a un liquide vert foncé qui répand des vapeurs rutilantes. On emploie 2 grammes de réactif pour 20 grammes d'huile, on agite 2 minutes pour mélanger et on examine : 1° la coloration avant et après le mélange ; 2° la coloration après la solidification ; 3° le temps nécessaire à la solidification. Ce réactif est très caractéristique par les colorations : chair après le mélange et jaune citron après la saponification, qu'il donne à l'huile de colza ; l'huile de noix est jaune

doré après le mélange, et l'huile d'olive de fabrique qui est jaune citron après le mélange, devient, après la saponification, bleu jaunâtre, tandis que l'huile d'olive surfine devient très blanche après la saponification.

Procédé Heydenreich. — En 1848 M. Heydenreich, pharmacien à Strasbourg, examina l'action de l'acide sulfurique sur les huiles.

Une goutte d'acide sulfurique concentré avec 10 ou 15 gouttes d'huile donne des colorations diverses ; mais il reconnaît qu'une foule de causes, telles que le mode de préparation, l'ancienneté, la provenance, empêchent ces colorations d'être aussi tranchées qu'il les indique. Les huiles de colza, de navette donnent une auréole bleu verdâtre avec des stries brun jaunâtre au centre; si l'on emploie 5 gouttes d'acide, la coloration devient brun jaunâtre (vert sur les bords); elle est caractéristique pour l'huile de lin avec laquelle elle donne une masse résineuse noire et consistante si l'on emploie 5 ou 6 gouttes d'acide et aussi pour les huiles de baleine, de morue, avec lesquelles elle donne rouge vif puis violet. L'huile de caméline donne une coloration jaune qui passe à l'orange vif et après l'agitation au gris jaunâtre variable avec les quantités d'huile et d'acide. L'huile de chenevis donne vert émeraude et enfin l'huile de sézame est caractérisée par sa couleur rouge vif.

En 1852, MM. Maumené et Fechling ont aussi employé l'acide sulfurique; mais comme nous l'avons vu dans les procédés physiques, ils n'ont tiré parti de l'action de cet acide que par l'élévation produite de température.

Procédé penot. — M. Penot a employé l'acide sulfurique à 66° : 1 goutte pour 20 gouttes d'huile. Il a employé aussi l'acide sulfurique saturé de bichromate de potasse. Ce dernier réactif donne avec l'huile de colza des grumeaux jaunes sur fond vert de chrome.

L'huile de lin de Paris et l'huile de lin du Haut-Rhin peuvent se dis tinguer par ce réactif qui donne avec la première des grumeaux bruns sur fond vert de chrome, et avec celle du Haut-Rhin, les mêmes grumeaux sur fond presque incolore.

L'huile de foie de morue donne une coloration rouge foncée.

L'huile d'olive donne des grumeaux olive brun.

L'oléine est caractérisée par la coloration rouge brun.

PROCÉDÉ BEHRENS. — M. Behrens pharmacien à Ste-Croix (Vaud) Suisse, essaye sur les huiles le mélange de p. e. d'acide sulfurique et d'acide azotique du commerce. Il emploie 10 grammes d'huile à essayer et 10 grammes du mélange acide et examine les colorations. C'est un procédé assez bon et qui est surtout remarquable pour reconnaître la présence de l'huile de sésame qni se colore en vert très foncé et en vert moins foncé quand elle est dans une autre huile en proportion de 1|4 et même de 1|10.

Pour les huiles de colza et d'œillette, je n'ai jamais pu obtenir les colorations indiquées par M. Behrens, j'ai obtenu constamment la coloration rose fleur de pêcher.

PROCÉDÉ ROTH. — M. Roth indique un autre procédé : il mélange p. e. d'huile et d'acide sulfurique concentré, agite, et jette le mélange dans l'eau où le savon acide se divise en grumeaux diversement colorés, suivant les huiles employées ; remarquable surtout pour l'huile d'olive mélangée d'huile de sésame qui donne des grumeaux brun clair. M. Roth ne s'en tient pas là, il a encore un procédé particulier pour reconnaître les falsifications de l'huile d'olive et celles de l'huile de colza, procédés que nous trouverons plus loin dans la monographie de ces corps.

Enfin depuis quelques années, chacun veut apporter sa part de re cherches, les réactifs se multiplient.

PROCÉDÉ CRACE CALVERT. — En 1854, M. Crace Calvert, pharmacien à Manchester (6), essaye successivement l'acide sulfurique, l'acide azotique à divers degrés de concentration, le mélange de M. Behrens : acide sulfurique et acide azotique qu'il faut examiner à l'instant, l'acide phosphorique caractéristique pour distinguer les huiles végétales des huiles de poisson qui se colorent en noir;et en passant je dois faire observer comme M. Chateau que je n'ai jamais pu obtenir ce résultat,

qu'en opérant à une douce chaleur. M. Crace Calvert emploie encore l'eau régale, la soude de D = 1.34, l'acide azotique accompagné de la soude, l'eau régale accompagnée de la soude ; il donne enfin toutes ces réactions dans un tableau que nous allons trouver plus loin. Ses réactions les plus caractéristiques sont : la soude à chaud qui donne une coloration rouge avec les huiles de poisson et qui permet d'en reconnaître 1|00 ; l'huile de chénevis donne : jaune brun très épais à pouvoir renverser le vase; l'huile de lin : jaune plus clair et reste fluide. Les huiles d'arachide, de navette et de Gallipoli donnent une masse blanche, solide cinq minutes après l'addition de la soude de D = 1.340 les autres huiles restent fluides.

M. Calvert emploie en général 1 volume d'acide pour 5 volumes d'huile et pour les huiles traitées par un acide qu'il soumet à l'action de la soude il met 10 volumes de soude pour 5 volumes d'huile ; il attribue les colorations 1° aux matières étrangères dissoutes et préexistantes dans les substances d'où on les a extraites ; 2° à l'action des acides sur les parties constituantes des huiles. Enfin, dans l'emploi de la soude après un acide ou l'eau régale, il prend à témoin la fluidité des huiles ainsi traitées. Pour les autres réactions :

Soude seule, acide seul, il se sert des colorations.

La soude peut permettre de reconnaître les huiles de poisson, par la coloration rouge qu'elle leur donne, à chaud seulement ; l'acide azotique caractérise l'huile de lin pure par une coloration jaune, coloration qui est verte ou brun verdâtre quand l'huile de lin est falsifiée par l'huile de chènevis.

Le mélange des acides sulfurique et azotique donne des résultats trop violents, avec les huiles d'olive, d'œillette et de noix. L'acide phosphorique permet de retrouver 1|000 d'huile de poisson (7) (49).

Procédé Cailletet. — Cinq ans plus tard, en 1859, M. Cailletet nous présente un travail long et minutieux. Notre savant collègue de Charleville, lauréat de la Société industrielle de Mulhouse, donne quatre procédés, basés sur des colorations souvent assez caractéristiques pour décider de la pureté d'une huile.

Il fait usage des procédés déjà en pratique, mais de plus fait intervenir la température .

Dans son premier procédé, M. Caillelet fait réagir sur les huiles, pendant 30" un mélange d'acide sulfurique chaud de D= 1.80 à 1.84 (65° à 66°) et d'acide azotique concentré de D = 1.35 à 1.40 (35° à 40°) et observe les colorations obtenues sur l'huile et l'acide. Il y a des précautions à prendre : la quantité d'acide doit varier avec la température à laquelle on opère. A + 7°. 8°. 9° on emploie 7cc d'acide sulfurique ; de + 10° à + 14°, il faut 6cc d'acide ; de + 15° à + 19° on en met 5cc et de + 20° à + 24° on en emploie 4 cc. C'est à la température de + 16° 17° qu'on obtient les colorations les plus nettes en employant 5 cent. cubes d'acide sulfurique concentré, 3 cent. cubes d'azotique, 3 cent. cubes d'eau et 4 cent. cubes d'huile.

Dans un tube à essai, on met l'acide sulfurique et l'eau, on agite ; sur ce mélange chaud on verse l'huile puis l'acide azotique; on agite 30", on plonge alors le tube dans l'eau froide pendant 5 minutes, on le retire, on laisse reposer 15' et on examine les colorations. (La chaleur produite de l'acide sur l'eau doit être de + 44° à 48°).

Dans le second procédé, M. Cailletet examine les colorations des huiles sous l'action de l'acide hypoazotique dissout dans l'acide azotique, en opérant à +10° + 12° pour les huiles d'olive, d'arachide, de sésame, de pieds de bœuf et à + 16° + 20° pour l'huile de colza. Le réactif est préparé avec : 3 grammes 40 de mercure pour 34 grammes à 35 grammes d'acide azotique. Quand on a beaucoup d'essais à faire, on le prépare de la façon suivante : 1 cent. cube de mercure ou 13 grammes 598 qu'on fait dissoudre dans 99 cent. cubes, ou 138 grammes 6 d'acide azotique du commerce de D = 1.40. Ce réactif est vert foncé et est employé une demi-heure après sa préparation à la dose de 3 cent. cubes pour 4 cent. cubes d'huile; on agite le mélange pendant 5 secondes.

Il faut filtrer les huiles si elles sont troubles et en été, pour l'huile d'olive, il faut avoir soin de la refroidir préalablement ainsi que le réactif, car alors la température étant + 15° ou 16°, la coloration vert de gris de l'huile d'olive s'altère très vite.

L'opération se fait dans un petit flacon de 15 cent. cubes ; si la liqueur d'essai est ancienne, la coloration n'est pas assez apparente ; pour la faire ressortir, on peut ajouter 1 à 2 cent. cubes de la liqueur, dans ce cas il faut mettre le flacon dans de l'eau froide pendant 30'' sans l'essuyer en l'en retirant ; mais il ne faut jamais colorer trop fortement, et surtout l'huile d'olive, parce que la couleur bleue vert de gris empêcherait de voir la coloration de l'huile ajoutée.

Le troisième procédé consiste à voir le temps nécessaire à la solidification des huiles, en faisant agir sur ces dernières l'acide hypoazotique pendant 5 minutes et à la chaleur de l'eau bouillante.

L'huile doit être préalablement filtrée si elle est trouble, privée de son eau par la fécule, et filtrée si elle est aqueuse, refroidie si la température ambiante est de plus de 15°.

L'opération se fait dans un tube à essai ; on y introduit 20 grammes d'huile, on fait tomber 10 gouttes d'acide sulfurique de D = 1,84 ou 0gramme 25, on mélange en renversant le tube pendant 1 minute, on ajoute 10 gouttes d'acide azotique de D = 1.40 ou 0 gr. 45 et on mélange pendant une minute comme pour l'acide sulfurique.

Ce tube est placé dans de l'eau froide que l'on porte graduellement à l'ébullition et à cette température on l'y laisse 5 minutes, on le plonge ensuite dans de l'eau froide et si c'est en été dans un lieu frais.

M. Cailletet a remarqué ainsi qu'il fallait en moyenne 1 h. 40 min. pour la solidification complète de l'huile d'olive qui était jaune citron à la sortie du bain d'eau bouillante; mais sans que l'huile d'olive soit falsifiée, ce temps peut être plus ou moins long, et l'huile à la sortie du bain, est alors de couleur beurre frais très pâle. Il a vu qu'il fallait employer 10 gouttes d'acide sulfurique et 20 gouttes d'acide azotique pour solidifier l'huile de sésame ; 15 gouttes d'acide sulfurique et 40 gouttes d'acide azotique pour l'huile d'arachide ; et, par son réactif ordinaire, l'huile de colza épurée est encore pâteuse après 24 heures ; l'huile de colza non épurée reste liquide et une matière noire se dépose.

Ce mélange de deux acides produit de l'acide hypoazotique, car l'huile ne se solidifie pas par l'acide azotique seul : l'acide sulfurique,

en effet, s'empare de l'eau de l'acide azotique qui, alors, ne pouvant exister sans eau, se décompose en oxygène et en acide hypoazotique.

Enfin, dans son quatrième procédé, M. Cailletet se sert du bioxyde d'azote. Dans un petit verre d'un diamètre de 0,05 cent., on met 1 cent. cube de mercure, 12 cent. cubes d'acide azotique de D =1.40 et 4 cent. cubes d'huile. Le mercure se dissolvant dans l'acide donne du bioxyde d'azote qui fait mousser l'huile et la colore.

M. Cailletet invoque la coloration de la mousse et celle de l'huile qui est réunie sous la mousse. L'opération ne doit pas être faite à une température inférieure à + 12°, car alors il se forme de l'azotate qui se dépose sur le mercure et en empêche la complète dissolution.

La mousse se colore de la même manière à + 12° et à + 15°, mais c'est à + 15° et même un peu au-dessus que l'huile mousse le plus facilement. Les résultats de ces différents procédés sont consignés dans notre tableau général des procédés chimiques.

Il y a dans ce procédé de M. Cailletet, des réactions très bonnes et très exactes, et le seul défaut qu'on puisse lui reprocher est de n'être pas assez général, assez analytique, les petits détails minutieux auxquels il oblige le rendent d'un emploi plus difficile dans le commerce. M. Cailletet, du reste, n'en n'a fait l'application qu'à un nombre d'huiles bien restreint (23).

Procédé Chateau. — Enfin, pour terminer les procédés chimiques, il nous reste à examiner un dernier travail qui présente un cachet spécial de méthode analytique, je veux parler du travail tout méthodique de M. Chateau (25).

Ce dernier travail, couronné en 1861, par la Société industrielle de Mulhouse, est en effet spécialement analytique. L'auteur avance de nouvelles réactions qui, employées successivement, lui permettent de faire des divisions, des subdivisions, d'éliminer par conséquent, à mesure un certain nombre d'huiles par lesquelles il aurait fallu passer s'il n'avait pas été guidé par une méthode; il arrive enfin, de cette manière, à n'avoir plus qu'un nombre d'huiles très restreint à examiner.

Tout en apportant de nouveaux réactifs, M. Chateau apporte au moins une méthode, par laquelle, dans l'emploi des réactifs, en passant du simple au composé, on arrive d'une façon très prompte à la détermination d'une huile qu'on peut vérifier par ses réactifs particuliers.

Il emploie successivement le bisulfure de calcium, le chlorure de zinc, l'acide sulfurqiue, le bichlorure d'étain fumant, l'acide phosphorique sirupeux, le pernitrate de mercure et la potasse.

Le bisulfure de calcium établit d'abord nettement deux grands groupes et il est indispensable de commencer par ce réactif; quant aux autres, on peut les employer dans l'ordre que l'on voudra, mais il est toujours préférable de commencer par les réactifs qui ne donnent qu'une réaction, de continuer par ceux qui en donnent plusieurs, et de finir par ceux qui en donnent le plus grand nombre.

Procédé Clarke. — Enfin, en 1871, M. G.-P. Clarke a examiné de nouveau l'action de l'acide sulfurique sur les huiles. En se servant d'un verre grossissant, il a pu faire connaître les plus petits détails des diverses réactions avec les différentes huiles (63).

Tous ces procédés, que nous venons de passer en revue, ne sont que des procédés tout à fait généraux. Il en existe encore bien d'autres qui n'ont d'application que pour une huile seulement, ce sont des procédés particuliers que nous aurons à examiner dans la quatrième partie de notre travail.

Avant d'aborder immédiatement l'analyse des huiles, les recherches de leurs falsifications, faisons remarquer que nous devons tenir compte avant tout de leurs altérations : de la présence du cuivre, du plomb, qui peut s'y rencontrer accidentellement, de leur rancidité, enfin de tout ce qui chez elles, a pu déterminer quelque changement dans leurs propriétés physiques : purification, blanchiment, etc.

TABLEAU DES PROCÉDÉS PHYSIQUES

HUILES À ESSAYER	LEFEBVRE	CLOEZ	TABLE DE SCHUBLER	TABLE DE SCHUBLER	BRACONNOT	CHATEAU	CHATIN	MAUMENÉ	FEHLING	CHATEAU	CHATEAU	CHATEAU	CH. TORCHON	CH. TORCHON	CHATIN
	DENSITÉS	DENSITÉS	DENSITÉS	DEGRÉS de l'alcoomètre	DEGRÉS DE CONGÉLATION	DEGRÉS DE CONGÉLATION	DEGRÉS DE CONGÉLATION	Degrés d'élévation de Température	Degrés d'élévation de Température	QUANTITÉ EN 1 HEURE d'huile brûlée.	QUANTITÉ EN 1 HEURE d'eau vaporisée.	COEFFICIENTS de DILATATION	INDICES DE RÉFRACTION à 16°	INDICES DE RÉFRACTION à 21°	HAUTEURS capillaires.
Amandes amères	.....	0.91857	.....	.....	....	....	....	....	....	......	......	......	......	1.4699	
Amandes douces	9.180	0.91844	0.9180	58°,25	− 2°,5	− 2°,3	....	53°,5	40°,3	52 g. 80	183 gr.	......	1.4721	1.4697	
Arachide	9.170	0.92138	.....	.....	....	....	....	....	....	......	......	......	......	1.4695	
Baleine	9,240	......	0,9231	55°,80	0°	....	0°	....	....	......	......	1/1000	......	1.4733	
Cachalot	8.840	......	.....	.....	+ 8°	....	....	....	....	......	......	......	......	......	
Caméline	9,282	Côte-d'Or 0.92836	0.9252	54°,75	-18°	−18°,8	−18°	....	....	34 gr.	101 gr.	......	......	......	
Chènevis	9.270	0.92968	9,9276	53°,67	−15°	....	....	98°	....	46 gr.	155 gr.	1/1120	......	1.4741	
Colza	d'hiver 9.150 d'été 9.167	d'hiver 0.9171 d'été 0.9108	0.9136	60°,20	− 6°	− 6°,3	− 6°,25	58°	....	42 gr.	140 gr.	.....	1.4743	1.4709	
Coton	.....	0.93625	.....	.....	....	....	....	....	....	......	......	......	......	......	
Dauphin	.....	......	.....	.....	− 2°	....	....	....	....	......	......	......	......	......	
Faine	9.207	......	0.9225	56°	−17°	−17°,5	−17°,5	65°	....	50 gr.	170 gr.	......	......	......	
Gallipoli (1)	.....	......	.....	.....	....	....	....	....	....	......	......	......	......	......	
Lin	9.350	0.93515	0.9347	50°	...	−27°,5	−27°,6	133°	74°	38 gr. 7	121 gr.	1/1200	......	1.4787	
Morue	9.270	......	.....	.....	....	....	....	103°	....	......	......	......	1.4795	1.4763	
Moutarde noire	.....	0.93383	0.9170	58°,67	....	−17°,5	....	....	....	25 gr.	68 gr.	......	......	......	
Navette	d'hiver 9.154 d'été 9.157	d'hiver 0.91555 d'été 0.91648	0.9128	60°,60	− 5°	− 3°,8	− 3°,75	57°	55°	non épurée 43 gr. 8 épurée 40 gr.	144 gr. 133 gr.	......	......	......	En étude.
Noix	.....	0.92878	0.9260	54°,40	−27°,5	−27°,5	−28°	101°	....	45 gr.	150 gr.	1/1100	1.4775	1.4751	
Noix d'acajou	.....	......	.....	.....	....	....	....	....	....	......	......	......	......	......	
Noisettes	.....	0.92064	0,9242	55°,25	−10°	−18°.5	....	....	....	53 gr. 4	190 gr.	......	......	......	
Œillette	9.253	0.95701	0.9243	55°,25	−18°	−18°,5	−18°	74°,5 (1)	....	31 gr.	80 gr.	1/1250	1.4775	1.4755	
Olive ordinaire	9.170	0.91647	0.9176	58°,40	+ 7°	+ 2°,5	+ 2°,75	42°	37°,7	62 gr.	230 gr.	1/1200	......	2.4671	
Olive surfine	.....	......	.....	.....	....	....	....	....	....	......	......	......	......	......	
Olive de fabrique	.....	......	.....	.....	....	....	....	....	....	......	......	......	......	......	
Pieds de bœuf	9.160	......	.....	.....	....	....	....	....	....	......	......	1/980	......	......	
Raie	9.270	......	.....	.....	....	....	....	102°	....	......	......	......	......	......	
Ricin	.....	0.96329	0,9611	43°,75	....	−17°,5	−18°	47°	....	47 gr.	168 gr.	......	......	1.4775	
Saindoux	.....	......	.....	.....	....	....	....	....	....	......	......	......	......	......	
Sardines	.....	......	.....	.....	....	....	....	68°	....	......	......	......	......	......	
Sésame	9.235	0.92218	.....	.....	....	....	....	....	....	......	......	......	......	1.4703	
Suif	9.003	......	0,9003	66°	....	....	....	....	....	......	......	......	......	......	
(1) Huile très-employée en Angleterre et importée directement de la Grèce et de la Turquie d'Europe.	A + 15° Celle de l'eau prise pour unité.			Degrés de l'alcoomètre correspondant aux degrés de l'huile.				Élévation de température produite par l'acide sulfurique. 50 gr. d'huile 10 cc. d'ac. à 66° (1) Boursouflement et dégagement d'acide sulfureux.	15 gr. d'huile seulement.	Dans des lampes avec des mèches.					

Imp. Ch. [illegible], passage des [illegible]



Tableau des Procédés Chimiques.

Huiles à Essayer.	1832 F. Boudet — Colorations	Temps de la solidification	Rapport des nombres de [illegible]	1839 Fauré — Colorations	Temps nécessaire à la solidification	1839 Fauré — Colorations	Aspect consistance	1846 Barbot — Colorations après le mélange	Barbot — après la solidification	1848 Heydenreich — Colorations avant agitation	Heydenreich — après agitation	Penot — Colorations	Behrens — Colorations instantanées	Roth — Colorations des Grumeaux
Amandes amères	Vert foncé	100'	22 9	Vert pâle	2h 50'	Blanc	[illegible]							
Amandes douces	Blanc sale	100'	22 2	d°	2h 45'	d°	d°			Jaune serin	J. sale	Grumeaux jaunes	[illegible]	
Arachide								Jaune orange	J. pâle	J. gris sale				Blanc grisâtre
Baleine				Jaune	5h 48'	Jaune	[illegible]			Rouge [illegible]	R. brun [illegible]	[illegible]		
Cachalot														
Cameline				Jaune		Jaune	[illegible]			[illegible]	[illegible]			
Chènevis				Jaune	11h 46'	Jaune	[illegible]			[illegible]*		[illegible]		
Colza	Jaune [illegible]	2h 40	[illegible]	Jaune pâle	5h 4'	Blanc	[illegible]	Clair*	Jaune citron*	[illegible]		[illegible]*	[illegible]	Blanchâtre
Coton										[illegible]				
Dauphin														
Faine	Rose													
Gallipoli (1)														
Lin				R. pâle*		Jaune [illegible]	[illegible]		[illegible]	R. brun foncé*	[illegible]	[illegible]*	[illegible]	
Morue.				Orange	—	d°*	[illegible]		—	[illegible]	[illegible]	Rouge foncé*		
Moutarde noire				Jaune foncé	7h 20'	Jaune	[illegible]			[illegible]				
Navette				Jaune pâle	6h 15'	Blanc	[illegible]			[illegible]*		[illegible]		
Noix	Rose			Jaune clair		Blanc gris	[illegible]	[illegible]*	J. pâle	Brun	Brun sale	[illegible] brun		
Noix d'acajou	Jaune [illegible]	41												
Noisettes	Vert blanchâtre	163	14	Vert pâle	2h 57'	Blanc	[illegible]							
Œillettes	[illegible] faible			Jaune [illegible]		Jaune pâle	[illegible]		[illegible]	[illegible]	J. sale	—	Rouge brique	—
Olive ordinaire	V. blanchâtre*	7[illegible]	16	Blanc* [illegible]	3h 4'	Jaune	[illegible]			[illegible]	J. sale	[illegible]	J. clair	Verdâtre
Olive surfine				d°	0 56	Jaunâtre	d°	Jaune clair	[illegible] blanche					
Olive de fabrique								Jaune	[illegible] jaunâtre*					
Pieds de bœuf												[illegible]		
Raie														
Ricin	Jaune doré*	108'	20 6	Blanc { [illegible] / [illegible]	[illegible]h 45 / [illegible]	Blanc clair*						[illegible]*	[illegible]	
Saindoux														
Sardines				Orange foncé		Orangé	[illegible]							
Sésame										Rouge vif*			[illegible]*	Violet
Suif										Brun	Brun foncé sale	R. brun		
(1) Mode de l'emploi [illegible]	Mélange { [illegible] 1 p. / Acide azotique 3 p. à 35			1 p. d'ammoniaque / 10 p. d'huile		Acide azotique saturé de bioxyde d'azote, teinte vert foncé				Acide sulfurique à 66°		Acide sulfurique saturé de bichromate de potasse	Acide azotique / Acide sulfurique / Poids égaux	Acide sulfurique concentré
	à 4 [illegible] / [illegible] du mélange / 5 gr d'huile			3 p. pour 100 p. d'huile		2 gr solution / 20 gr d'huile / agiter 2'				1 goutte / 10 à 15 gouttes d'huile		Déposer le réactif sans agiter	10 gr du mélange pour 10 gr d'huile	[illegible] huile et acide agiter [illegible] dans l'eau

Huiles à Essayer.	1854 Crace Calvert de Manchester — Colorations	Odeur	Aspect	Colorations	Couleur	Aspect	1859 Cailletet — Colorations A (huile / acide)	B — Colorations	Tableau C — mousse	Tableau C — huile	1864 Chateau	1871 G. P. Clarke — Colorations avant agitation	Clarke — après agitation
Amandes amères												Jaune verdâtre [illegible]	Olive beurre aspect [illegible]
Amandes douces													
Arachide	Blanc [illegible] / [illegible]		[illegible]	[illegible]		[illegible]	[illegible]		[illegible]	Orange			
Baleine	R. foncé* / [illegible]	Rouge	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]			Orange [illegible]	[illegible] *			
Cachalot	d°*												
Cameline													
Chènevis	[illegible]		[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]							
Colza	Blanc [illegible] / Rose / Brun		[illegible]	[illegible]		[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	Orange			
Coton													
Dauphin	R. foncé / [illegible] / Rose / [illegible]	Rouge	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]							
Faine													
Gallipoli (1)	[illegible] / Brun / [illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]		[illegible]						[illegible]	[illegible]
Lin	[illegible]* / [illegible]*	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]			[illegible]*	[illegible]			
Morue.	R. foncé / [illegible] / [illegible]	Rouge	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]			[illegible]*			[illegible]	[illegible]
Moutarde noire		R. foncé	[illegible]									[illegible]	[illegible]
Navette												[illegible]	[illegible]
Noix	[illegible]	[illegible]	[illegible]		[illegible]	[illegible]						[illegible]	[illegible]
Noix d'acajou												[illegible]	[illegible]
Noisettes													
Œillettes	Blanc sale / [illegible]	Rouge	[illegible]	[illegible]		[illegible]			[illegible]	[illegible]			
Olive ordinaire	J. clair / [illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]*		[illegible]	[illegible]	[illegible]				
Olive surfine							[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]		[illegible]	[illegible]
Olive de fabrique							[illegible]		[illegible]				
Pieds de bœuf	Blanc sale / [illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]*			
Raie													
Ricin	Blanc / Blanc sale		[illegible]	[illegible]		[illegible]							
Saindoux	Blanc / [illegible] / Brun		[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]							
Sardines													
Sésame	Blanc sale / [illegible]	Rouge	R. foncé	[illegible]		[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	Orange			
Suif												[illegible]	[illegible]
(1) Mode de l'emploi	Soude caustique D = 1 340; Acide sulfurique D 1 475, 1 530, 1 635; Ac. azotique D 1 180, 1 220	Acide azotique D = 1 330; Soude caustique D = 1 340	Acide phosphorique	[illegible]	Eau régale [illegible]		Acide sulfurique D = 1 80 [illegible]; Acide azotique D = 1 35 [illegible]	Acide hypoazotique dissous dans acide azotique*	Bioxyde d'azote à 15°			Acide sulfurique	
	[illegible] pour 5 volumes d'huile; 1 vol pour 5 vol d'huile	10 vol pour 5 vol d'huile	1 vol pour 5 vol d'huile	1 vol pour 5 vol d'huile	1 vol pour 5 vol d'huile		7° 8° 9° Acide sulfurique [illegible]; 10° 11° 12° 13° 14° Ac. sulfurique 6cc; 15° 16° 17° 18° 19° Ac. sulfurique 5cc; 20° 21° 22° 23° 24° Ac. sulfurique 4cc					1 gr d'acide / 25 gr d'huile	

Pour les différents tableaux de M. Chateau [illegible] au Traité des Corps gras industriels. La forme du tableau que j'ai adoptée ici, [illegible] dans le travail de l'auteur.

N. B. Le signe * indique les réactions les plus caractéristiques.

(2) [illegible] (3) [illegible] (4) 5 ou 6 gouttes d'acide [illegible] (5) 25 à 30 gouttes d'huile

(6) [illegible] une liqueur brune (7) [illegible] (8) [illegible] une liqueur brune

(1) Trouvé par des grumeaux ou pellicules [illegible] dans toute la masse

TROISIÈME PARTIE

ANALYSE QUALITATIVE ET QUANTITATIVE.

ANALYSE QUALITATIVE

Une huile nous étant donnée à analyser, deux cas peuvent se présenter :

1° Déterminer la nature de cette huile supposée pure ;

2° Reconnaître la pureté de cette huile.

Premier cas. — Déterminer la nature d'une huile donnée supposée pure

Pour faciliter nos recherches, les limiter en quelque sorte, il nous faut voir d'abord à quelle famille appartient cette huile ; il nous faut savoir si c'est une huile végétale ou animale, et, si elle appartient aux huiles végétales, il est important de connaître si elle est siccative ou si elle ne l'est pas.

Il y a quelques grands procédés qui nous conduisent directement à ce résultat, et sans faire un tableau, je vais me contenter de les indiquer succinctement.

1° D'après M. Fauré, le chlore blanchit les huiles végétales, et brunit les huiles animales à l'exception de l'huile de pied de bœuf qui, de

jaune devient blanche, mais qu'on peut distinguer des huiles végétales par ses réactifs particuliers ;

2° L'éther, nous le savons, dissout très bien les huiles végétales, dissout très incomplétement les huiles animales, et donne une solution incomplète et latescente avec un mélange de ces deux sortes d'huiles;

3° L'acide sulfurique, dans le procédé de M. Heydenreich, donne, avec les huiles animales, la coloration rouge vif qui passe au violet, et, après agitation, la coloration rouge brun vif qui passe aussi au violet; (Les huiles végétales ne donnent rien de semblable.)

4° Enfin, dans le procédé de M. Calvert, on peut encore utiliser l'acide phosphorique sirupeux, la soude caustique de D= 1.34, l'acide sulfurique à des densités différentes.

Si nous avons affaire à une huile végétale, les procédés suivants vont nous apprendre si elle est siccative ou non :

1° Dans la seconde partie de notre travail, MM. Maumené et Fehling nous ont fait voir l'action de l'acide sulfurique à 66° sur les différentes huiles. L'élévation produite de température est beaucoup plus grande avec les huiles siccatives qu'avec les huiles non siccatives, et de plus les huiles siccatives donneraient même un dégagement d'acide sulfureux ;

2° Le meilleur procédé est encore celui de M. Boudet, car on sait que les huiles siccatives ne se transforment pas en élaïdine par l'action de l'acide hypoazotique et par conséquent ne se solidifient pas, tandis que les huiles non siccatives se solidifient ;

3° Le procédé de M. Wimmec est fondé sur le même principe. Voici comment il opère : il fait réagir l'acide azotique sur la limaille de fer et reçoit l'acide azoteux dans de l'eau sur laquelle on met de l'huile à essayer. Les huiles non siccatives se solidifient en se transformant en élaïdine. Les huiles siccatives restent à l'état liquide à la surface de l'eau. Un mélange d'huile siccative et d'huile non siccative donne des goutelettes huileuses de l'huile siccative à la surface de la masse solide d'élaïdine de l'huile non siccative.

Connaissant maintenant la famille de l'huile qui nous occupe, il va nous être plus facile d'en déterminer la nature. Nos moyens organolepti-

ques doivent alors être les premiers employés : l'odeur en effet, la saveur, la couleur etc. sont autant d'indications qui peuvent nous mettre sur la voie. Guidés ainsi, nous avons alors recours successivement aux procédés physiques et aux réactions chimiques ; mais je dois le dire, il ne faut pas se contenter d'une seule réaction, d'une seule coloration ; ce n'est que par un ensemble de plusieurs de ces colorations, se contrôlant les unes par les autres, que l'on peut arriver définitivement à la détermination de l'huile, et encore, auparavant, faut-il avoir le soin d'examiner aussi les différents procédés particuliers à cette huile.

Dans la méthode de M. Chateau, il n'est pas nécessaire de commencer à déterminer la famille de l'huile. Cette détermination se fait d'elle-même dans la recherche de la nature de l'huile, car dans chaque tableau, les huiles y sont classées par familles.

Deuxième cas. — reconnaitre la pureté d'une huile donnée.

Dans ce cas, nos recherches sont limitées.

Une huile en effet, ne peut être falsifiée que par une autre d'un prix moins élevé ou encore par une huile possédant à peu près les mêmes propriétés ou de qualités inférieures. Le prix des huiles ne peut pas être une limite à la fraude, car nous savons que ces prix varient d'une saison à l'autre et quelquefois même d'un jour à l'autre. Pour ce qu'il s'agit des huiles d'une différence de prix notable et de celles de qualités inférieures en possédant à peu près les mêmes propriétés, nos moyens organoleptiques, la saveur, l'odeur, la couleur en auront bientôt éliminé un certain nombre ; les procédés généraux nous donnant les réactions indiquées d'une façon plus ou moins caractéristique, pourront déjà, ou nous faire connaître si l'huile est pure ou avec quelle huile elle aura été mélangée suivant la réaction obtenue ; la monographie ensuite et les procédés particuliers pourront alors nous donner une indication exacte de l'huile ajoutée.

ANALYSE QUANTITATIVE. — OLÉOMÉTRIE.

Nous savons maintenant et reconnaître la nature d'une huile et juger de sa pureté ; il nous reste à déterminer ce degré de pureté. Il nous faut trouver la quantité d'huile ajoutée à une autre dans le but de la sophistiquer, en un mot faire l'analyse quantitative ou l'oléométrie.

Les procédés oléométriques, comme nous allons le voir, sont moins nombreux que ceux que l'on met en usage pour l'analyse qualitative, et leur nombre est même insuffisant. L'oléométrie reste presque entière à créér.

Dans l'analyse qualitative, nous avons vu mettre à profit la densité, la solidification des huiles par l'acide hypoazotique ou le nitrate acide de mercure. Ces deux procédés vont encore nous servir ici ; mais ce n'est pas après leurs indications seules que nous pourrons conclure, nous serons obligés de leur adjoindre quelques autres résultats meilleurs.

La densité, doit être certainement toujours consultée ; mais l'exactitude du procédé ne permet pas de conclure, car les densités des huiles sont trop peu différentes les unes des autres, pour qu'on puisse se fier à un instrument applicable à toute huile. Si l'on avait, ce qui serait facile de faire, un oléomètre spécial pour chaque grande huile commermerciale, l'exactitude serait plus grande ; c'est ainsi que l'oléomètre à chaud de Laurot est spécialement destiné à l'huile de colza; l'élaïomètre de Gobley, l'alcoomètre de Gay Lussac, ont leur principale application aux huiles d'olive et d'œillette. Mais, je répète ce que j'ai déjà eu occasion de dire : il est facile de falsifier les huiles, en leur donnant la même densité que celle des huiles types, et dès lors, ces instruments ne peuvent plus nous fournir aucun renseignement.

La solidification des huiles par l'acide hypoazotique ou le nitrate acide de mercure, nous donne encore un moyen d'analyse quantitative basée

sur le temps nécessaire à cette solidification. Connaissant en effet, le temps nécessaire à ces réactifs pour solidifier chaque huile en particulier, l'habitude peut, par l'avance ou le retard de la solidification, faire bientôt déterminer, non-seulement la nature de l'huile ajoutée, mais encore la quantité qui y a été ajoutée. Ce procédé donne des résultats plus satisfaisants que le précédent, mais il a le défaut de demander trop de temps, car il ne peut pas s'effectuer sans expériences comparatives, ce qui le rend très long. Ainsi, en résumé : de ces deux procédés, le premier devient inerte, si on a eu soin de donner à l'huile falsifiée la même densité que celle de l'huile type ; et le second ne donne plus rien, si on l'invoque pour les huiles siccatives.

En 1857, la Société industrielle de Mulhouse a couronné un procédé de dosage en poids donné par M. Cailletet, et basé sur la quantité de brôme qu'une huile peut dissoudre.

On a trois solutions titrées : une première de potasse à 5/00.

Potasse caustique à l'alcool 5 grammes.
Eau distillée. 95 grammes.

Une seconde alcoolique de térébenthine à 2/00.

Essence de térébenthine rectifiée 2 grammes.
Alcool à 0,86 98 grammes.

Ces deux solutions peuvent être préparées à l'avance et conservées.

La troisième solution, alcoolique de brôme :

Brôme pur 20 grammes.
Alcool à 0,50 40 grammes doit être préparée au moment.

On opère de la facon suivante :

« Supposons, dit M. Cailletet que nous ayons à rechercher la composition en poids d'un mélange d'olive et de sésame. Dans trois tubes à pied de la contenance de 0.50 c.c., on pèse : dans l'un 5 grammes d'huile d'olive, dans le second 5 grammes d'huile de sésame et dans le troisième 5 grammes de l'huile à analyser, et on ajoute, dans chacun de ces trois tubes, 5 grammes de la solution de potasse. On bouche fortement ces tubes et on agite pendant 30 secondes. On les débouche avec précaution et on introduit dans chacun d'eux 16 grammes de la solution de brôme *bien refroidie*. On bouche fortement ces tubes et on agite pen-

dant 60 secondes en tenant le pouce sur le bouchon pour éviter toute projection. On laisse alors reposer et bien refroidir. Toute la matière grasse alors s'est déposée après s'être combinée avec du brôme et forme un composé épais et filant. Ce composé est surnagé par une liqueur qui est rouge, orange ou jaune , on retire 10 grammes de cette liqueur de chacun des trois tubes et on les décolore successivement avec q. s. de la solution de térébenthine ajoutée goutte à goutte au moyen d'une burette. Cette liqueur passe du rouge à l'orange, au jaune, et lorsqu'une dernière goutte lui a fait perdre sa nuance jaune, elle devient blanche comme du lait étendu d'eau. On pèse alors, pour voir le poids de solution de térébenthine employée pour chacune des trois solutions de brôme. Je suppose que l'on ait employé 10 grammes 7 de solution de térébenthine pour décolorer les 10 grammes de liqueur brômée de l'huile d'olive, 4 grammes 03 pour la liqueur de l'huile de sésame, 7 grammes pour celle de l'huile mélangée; pour avoir la composition de 100 grammes d'huile mélangée on n'aura à faire qu'une simple règle de mélange.

Ou encore, sachant que 6,67 est le total des différences de 7 — 4,03 et 10,7 — 7, on pourra poser les deux équations suivantes:

$$\frac{10.7 - 4.03}{7 - 4.03} \text{ ou } \frac{6.67}{2.97} = \frac{100}{x \text{ olive}} = 44 \text{ gr. } 5277.$$

$$\frac{10.7 - 4.03}{10.7 - 7} \text{ ou } \frac{6.67}{3.7} = \frac{100}{y \text{ sésame}} = 55 \text{ gr. } 4722.$$

Le mélange analysé contiendrait donc :

Olive.	44 gr. 5277
Sésame	55 gr. 4722
Total. . . .	99 gr. 9999

Il faut avoir soin d'arrêter l'addition de la liqueur térébenthinée aussitôt que la liqueur brômée est devenue blanche; car cette coloration laiteuse passe quelquefois au brun 5 minutes après et conserve cette coloration malgré l'addition d'une nouvelle quantité de térébenthine. L'huile de sésame est dans ce cas, c'est la seule des huiles végétales, et parmi les huiles animales, l'huile de phoque est la seule aussi qui se comporte comme l'huile de sésame.

Après ces trois procédés dont le dernier exige encore des pesées excessivement exactes, on comprend toute l'importance qu'il y aurait à posséder un bon procédé volumétrique.

En 1859, M. Cailletet a fait connaître un procédé de dosage par les volumes, c'est le procédé des *gammes*. Supposons que nous ayons affaire à de l'huile d'olive falsifiée par de l'huile d'arachide. On déterminera d'abord le nombre de gouttes d'huile d'arachide nécessaire pour mesurer, par exemple, 4 centimètres cube, soit 90 ce nombre de gouttes ; si dans des tubes gradués nous introduisons 9, 18, 27, 36, 45 gouttes d'arachide, et si nous achevons de compléter dans chacun de ces tubes le volume 4 c. c. avec q. s. d'huile d'olive, nous aurons des mélanges qui contiendront le 10e, 20e, 30e, 40e 50e de leur volume d'huile d'arachide. Ces différents mélanges ,essayés par le premier procédé de M. Cailletet donneront des tons bruns de plus en plus foncés qui constitueront une gamme. Si maintenant nous essayons 4 c. c. de l'huile à essayer, la coloration viendra se placer dans la gamme entre deux essais dont on connaîtra les proportions à moins que le mélange ne contienne plus de 50/00 d'huile d'arachide. On pourra encore contrôler le résultat en produisant une seconde gamme au moyen d'un nouveau procédé, en opérant à la température de 10°, 12°, et à la condition encore de ne pas employer plus de 3 c. c. de réactif pour ne pas trop colorer l'huile d'olive.

Le dosage du mélange des huiles d'olive et de sésame se fera aussi par les 1er et 2e procédés.

Le premier procédé est celui qui réussit le mieux pour le dosage du mélange des huiles d'olive et de colza, de sésame et d'arachide, de colza et de lin, de colza et de baleine.

Ce procédé des gammes pour le peu de temps et d'habileté qu'il exige est sans contredit le procédé le plus sensible et que j'ai toujours employé avec succès chez les industriels où j'ai fait des analyses, alors qu'il s'agissait d'huiles falsifiées par d'autres dont la quantité dépassait la proportion de 10/00. Il est bien certain que par ce procédé, on ne peut pas reconnaître la fraude à 1/20e 1/25e près, c'est-à-dire 5 et 4/00 ; mais le plus souvent et chez les industriels surtout, les huiles se trou-

vent mélangées dans de plus fortes proportions, et la rapidité avec laquelle on obtient ce résultat sont deux causes qui nous font trouver dans ce procédé un très-bon moyen d'analyse quantitative par lequel on doit toujours commencer et dont on peut, dans tous les cas contrôler le résultat. Le seul aide à ce procédé, il est vrai, est l'habitude; mais on l'acquiert facilement après quelques essais et ce n'est que le nombre d'analyses qui a pu me convaincre de son utilité réelle.

C'est dans le but de faciliter cette méthode, que j'avais commencé de construire un tableau de gammes coloriées et colorations que je reproduisais comparées au cercle chromatique de M. Chevreul, afin de pouvoir mieux caractériser les tons obtenus.

C'était d'abord un travail excessivement long de reproduire les différentes falsifications de chaque huile, à des degrés différents, et d'en faire les gammes avec plusieurs réactifs; ensuite, la véritable cause qui a dû me faire renoncer à mon entreprise a été la suivante:

Dans certains cas, les différents tons obtenus étaient tellement rapprochés, qu'il n'y avait pas moyen de distinguer les tons, 1/2, et 1/4 de tons; dans d'autres, ces colorations étaient tellement fugaces qu'il était impossible, même avec la plus grande habitude, de voir les petites différences de ces tons. Enfin, nous savons que ces colorations sont du reste excessivement variables; mon travail n'eût par conséquent pas été d'un grand secours pour d'autres. Il n'a servi qu'à me fortifier dans la pratique si difficile et si nécessaire pour arriver à l'obtention des différentes colorations indiquées.

Malheureusement, il n'est pas facile de trouver un procédé volumétrique au moyen de liqueurs titrées. L'huile ne peut pas se mêler avec les dissolutions aqueuses qui pourraient agir sur elle. Le permanganate de potasse, l'acide chromique sont bien réduits, il est vrai, par les huiles, mais il faut longtemps et une agitation continue

M. Chateau, a cherché à former des sels gras insolubles dans l'éther en dissolvant l'huile dans l'éther et y versant une solution de potasse, soude, acétate de plomb; mais ces sels gras ne sont pas complétement insolubles et leur précipitation est assez longue à se faire.

Le même auteur a essayé de doser l'acide sulfureux produit par l'ac-

tion d'un poids connu d'acide sulfurique sur un volume donné d'huile et à la température de 100° ; il a essayé de voir les quantités de soufre, d'acide oxalique, d'iode, etc., que les huiles pouvaient dissoudre.

Un procédé enfin plus satisfaisant que M. Chateau a donné, repose sur les différences tranchées de solubilité des huiles dans l'alcool éthérisé à 10/00 d'éther et froid. L'alcool serait coloré par l'orcanette et l'appareil serait simplement un tube de $0^{m}40$ divisé en centimètres et millimètres cubes.

En versant dans ce tube 10 c. c. d'huile et 20 c. c. d'alcool éthérisé, agitant le mélange et laissant reposer un instant, on lirait sur le tube le changement de niveau du point de jonction des deux liquides ; sachant d'avance par l'analyse qualitative, la nature des deux huiles mélangées, on n'aurait qu'à se reporter à une table des solubilités respectives de chaque huile dans l'alcool éthérisé à 10/00.

Supposons, en effet, dit M. Chateau, que 20 c. c. d'alcool éthérisé dissolvent 2 c. c. d'huile d'olive et que la même quantité dissolve 4 c. c. d'huile d'œillette. Si, pour un mélange de ces deux huiles, l'instrument accuse 3 c. c. de solubilité, c'est que l'huile essayée contient 50/00 d'œillette ; si l'instrument marque 2 c. c. 5, l'huile essayée contient 25/00 d'œillette.

On pourrait encore, au moyen de la saponification, déterminer les quantités d'oléine, de margarine, et de stéarine contenues dans les huiles. Ce sont là deux procédés à reprendre et qui pourraient donner de bons résultats.

Comme je l'ai déjà dit, les indices de réfraction peuvent rendre le plus grand service en donnant un nouveau procédé de *dosage en volume et en centièmes :*

Sachant en effet, que l'indice d'un mélange est proportionnel aux quantités de chaque composant de ce mélange, ces quantités évaluées en volume et en centièmes, il nous est facile, au moyen d'une formule bien simple, de déterminer la quantité proportionnelle en volume de chacun de ces composants : En effet, soit n l'indice d'un liquide, n' celui du second, n'' celui du mélange, x et x' les volumes proportionnels de chacun des deux liquides, nous avons $x + x' = 1$, d'où $x' = 1 - x$.

D'un autre côté, l'indice du mélange est égal à la somme des indices des deux composants, nous avons $n'' = x n + x' n'$. Remplaçant x' par sa valeur $1 - x$, nous avons : $n'' = x n + n' (1 - x)$ d'où $x (n - n') = n'' - n$ ou

$$x = \frac{n'' n}{n - n'}$$

x représente en centièmes et en volume la quantité du composant qui avait n pour indice, la quantité proportionnelle du second composant est indiquée par différence.

Enfin, je vais donner un dernier procédé basé sur les hauteurs capillaires. J'ai déjà annoncé précédemment l'entreprise de mes recherches sur les hauteurs capillaires des huiles. Ces hauteurs, comme je l'ai dit, quoique peu différentes les unes des autres, nous donneront une propriété physique de plus pour chaque espèce d'huile. Mais c'est surtout à l'oléométrie qu'elles vont rendre le plus grand service.

Si nous avons affaire, en effet, à un mélange de deux huiles mêlées dans de certaines proportions, nous pourrons très bien, en cherchant la hauteur du mélange dans le tube, déterminer dans quel rapport ce mélange est constitué, si préalablement nous avons déterminé la hauteur dans le tube de ce mélange fait dans les mêmes proportions. Soit par exemple H la hauteur de l'huile d'olive dans un tube capillaire, h la hauteur de l'huile d'œillette dans le même tube et dans les mêmes conditions, si nous plaçons dans ce tube un mélange à poids égaux ou à volumes égaux de ces deux huiles, nous verrons qu'il se fixe à une hauteur intermédiaire h'. Toutes les fois donc que nous verrons un mélange d'huile d'olive et d'huile d'œillette s'arrêter à la hauteur h', nous pourrons affirmer que ce mélange est constitué à poids ou volumes égaux.

On comprendra qu'on pourra faire ainsi autant de mélanges d'huiles qu'on voudra et déterminer d'avance leur hauteur capillaire.

On aura donc à construire un tableau des hauteurs de différents mélanges en différentes proportions et consulter ce tableau lorsqu'on aura déterminé la hauteur dans le tube de l'huile à essayer, à la condition toutefois de connaître d'avance la nature des deux huiles composant le mélange.

C'est avec un grand regret que je ne puis aujourd'hui communiquer aucun résultat à mes juges, mais, comme je l'ai dit, c'est un travail que j'espère publier bientôt.

On reprochera certainement à ce procédé de ne pas être pratique, de n'être pas industriel, mais il aura au moins, comme le précédent, cet avantage sur les autres de donner des résultats sinon approximatifs, mais exacts et précis.

Il nous reste maintenant, pour compléter notre tâche, à faire la monographie des huiles les plus intéressantes au point de vue de leurs falsifications. Nous examinerons successivement les huiles non siccatives, les huiles siccatives et les huiles animales.

QUATRIÈME PARTIE

MONOGRAPHIE DES HUILES.

HUILES NON SICCATIVES.

HUILE D'OLIVE

L'huile d'olive, extraite par expression du fruit de l'olivier d'Europe, *Olea Europea* (fam. des jasminées), est certainement aujourd'hui l'huile la plus estimée et celle qui occupe le premier rang dans l'industrie, le commerce et l'économie domestique. Toutes les parties du fruit, péricarpe, noyau et amande, peuvent fournir de l'huile et chacune une huile particulière; mais c'est le péricarpe qui en fournit la plus grande partie. Sans nous arrêter sur les différentes variétés d'olive qui peuvent nous fournir cette huile, disons de suite que, en général, la meilleure huile est celle qui est produite par des arbres qui ont végété dans des terres calcaires, et que, au contraire, ce sont les arbres cultivés dans des verres substantielles, grasses et humides qui donnent les huiles les moins testimées.

L'huile d'olive est transparente, très fluide; elle a une saveur douce, agréable ; elle est tantôt incolore, tantôt jaune, jaune pâle, jaune ver-

dâtre, jaune d'or et, exposée quelque temps au soleil, elle se décolore.

Sa densité varie avec la température; ainsi : à + 12° elle est 0.919, à + 15° elle est 0.917, à 94° elle est 862. Selon Rousseau, elle conduit 675 fois moins l'électricité que les autres huiles végétales, je dis végétales, car on sait que les huiles provenant des animaux ruminants partagent aussi cette propriété avec l'huile d'olive.

A quelques degrés au-dessus de 0° + 4° + 5°, cette huile devient nébuleuse et commence à se *figer* et à déposer des grains de stéarine, et ce dépôt se forme plus vite dans l'huile exprimée à chaud que dans celle exprimée à froid ; à — 2°, elle est entièrement prise et à — 6° elle dépose 0.28 de stéarine et laisse 0.72 d'oléine (Braconnot).

L'huile d'olive chauffée commence à se décolorer à + 120°; à + 220°, elle est tout à fait incolore, mais elle reprend sa nuance primitive par le refroidissement et conserve une odeur de rance; elle commence à bouillir à + 328°, mais le thermomètre continue de monter jusqu'à + 394°. La température s'abaisse alors successivement jusqu'à + 387°, + 377°, + 371°, + 369°, + 367° et enfin + 364°. A ce moment l'huile est jaune d'or, sirupeuse, et à la lumière oblique laisse voir dans son reflet des traces d'un vert serin. Vingt-quatre heures après, il se dépose des masses cristallines, blanches (Dr Pohl).

L'alcool en dissout 1/24 de son poids, et de toutes les huiles végétales, c'est celle qui absorbe le moins de brôme (Cailletet).

L'huile d'olive porte dans le commerce différents noms :

Les huiles comestibles sont l'huile d'olive *vierge* et l'huile d'olive *ordinaire;* la première est obtenue par une simple expression à froid, la seconde provient du résidu de la première expression qu'on soumet à la presse avec une faible proportion d'eau bouillante.

Les huiles employées pour les arts, la fabrique, sont : les huiles *lampantes* qui ne sont qu'une qualité secondaire des premières, qui ont besoin d'être soumises au repos à une douce chaleur pour devenir limpides, et alors employées à l'éclairage ou à la fabrication des savons de choix; les huiles de *ressence* ou de *récence* qui proviennent du tourteau de la deuxième pressurée traité par des lavages et qui, pour cela, en

Italie, porte le nom de *lavati;* l'huile d'*Enfert* ou d'*Infect*, qui est verte, est très pâteuse et a une odeur marquée; elle sert, comme l'huile de récence, à la fabrication des savons, mais alors mélangée à des huiles de graines; elle provient des eaux de lavages qu'on a récoltées dans des réservoirs depuis plusieurs mois.

L'Italie nous fournit encore deux huiles pour l'industrie : les huiles *Sottochiari* (sous-claires) et les huiles dites *raffinées*. L'huile sottochiari est pour ainsi dire intermédiaire entre les huiles lampantes et les fonds; mélangée à des huiles de graines, elle sert dans la fabrication des savons; les huiles raffinées sont moins estimées, elles proviennent de l'épuration des fonds faite au four dans des jarres de terre réfractaire. Cette huile est grise, pâteuse; mais elle a le défaut de laisser des trous dans le savon.

Falsifications. — Les huiles d'olive comestibles sont falsifiées :

Par *l'huile d'œillette*, appelée encore *huile blanche* ou *huile de pavot*,

Par *l'huile de noix*,

Par *l'huile d'arachide*,

Par *l'huile de sésame*,

Par *l'huile de faine*.

On les a quelquefois mélangées avec de la *graisse de volaille* pour faciliter la congélation ; on a même essayé de leur ajouter du *miel*.

Les huiles d'olive, pour fabriques, sont mélangées aux *huiles de lin*, de *colza*, de *navette*, mélanges qu'on colore quelquefois en vert par l'*indigo* pour leur donner la couleur verte de l'huile d'olive de Malaga.

Pour constater la pureté de l'huile d'olive, on emploie et des moyens empiriques et les procédés généraux, organoleptiques, physiques et chimiques que nous avons déjà passés en revue.

Comme moyen empirique, on se fonde sur la viscosité différente des diverses huiles, olive et œillette par exemple. Quand on agite l'huile d'olive fortement et par secousse, il se forme par l'agitation brusque des bulles d'air qui ne sont pas persistantes si l'huile est pure, et qui, au contraire, sont persistantes et forment le chapelet, si l'huile d'olive est mélangée à de l'huile d'œillette.

Comme nous l'avons dit dans nos procédés généraux, l'odeur, la saveur peuvent faire déceler la présence de quelques huiles : des huiles de lin, de colza, de noix, d'arachide.

J'ai indiqué la figure de cohésion de l'huile d'olive.

La densité de l'huile d'olive et de celles qu'on lui ajoute peut aider à faire découvrir la fraude, et pour l'huile d'olive on emploie : l'oléomètre de Lefebvre, l'élaïomètre de M. Gohley et l'alcoomètre C. de Gay-Lussac.

L'oléomètre de Lefebvre, précédemment décrit, appliqué à l'analyse des huiles d'olive, marque 17°, c'est-à-dire 0,9170 dans l'huile d'olive pure et un degré compris entre 17° et 25°, si elle est mélangée d'huile d'œillette. La différence de ces deux densités étant 8° :

1 degré en plus de 17 indique 1/8 de mélange
2 — — indiqueront 1/4 —
4 — — — 1/2 —

on fera de même pour toute autre huile.

L'élaïomètre de M. Gohley, spécialement destiné à l'analyse des mélanges d'huiles d'olive et d'œillette, est, comme nous l'avons dit, divisé en 50 parties égales ; divisé en 100 parties, on aurait eu des intervalles trop petits pour pouvoir apprécier facilement et aussi bien limiter le point d'affleurement. Il faut donc, quand ce point d'affleurement est obtenu, le doubler ; et alors la différence entre le chiffre obtenu et 100 indique la quantité d'huile d'œillette contenue dans l'huile analysée. Ainsi : si on trouve 45°, le double 90° représente 10/00 d'huile d'œillette ajoutée à l'huile d'olive. Quant au point d'affleurement à prendre, on est convenu de toujours lire le degré au-dessous de celui qui se trouve au sommet de la courbe formée par l'huile contre l'instrument, L'opération doit être faite à la température de + 12°5 ou ramenée à cette température de la façon suivante :

Sachant, d'après les recherches de M. Gohley, que les huiles d'olive et d'œillette se dilatent de 3°6 de l'instrument, pour chaque degré du thermomètre centigrade, on ajoute ou retranche au degré trouvé de l'instrnment autant de fois 3,6 qu'il y a de degrés de température en moins ou en plus de 12°5. Ainsi, à 15°C. l'huile d'olive marquant 40°

sur l'élaïomètre, son véritable degré à la température de 12°5 est 40 — (3,6 × 2,5) = 31°. Mais ici, il faut bien être certain que l'huile essayée n'est ni acide ni rance, car, dans ce cas, la densité augmentant, pourrait induire en erreur.

Enfin, l'alcoomètre C. de Gay-Lussac peut encore être utilisé pour l'huile d'olive, car les degrés 54 et 60 représentent toutes les densités spéciales aux huiles d'olive, d'œillette et d'arachide.

Au nombre des procédés physiques, on emploie encore celui de M. Maumené : 50 grammes d'huile d'olive, avec 10 cent. cubes d'acide sulfurique 66°, ne doivent pas donner une élévation de température supérieure à + 42°; l'huile d'œillette donne une élévation de température bien plus grande, et qui, d'après M. Fehling, est proportionnellement directe et régulière avec la quantité d'huile d'œillette qui existe dans le mélange.

Dans les procédés chimiques, on a essayé le procédé Poutet, par lequel l'huile d'olive pure se concrète dans 3 ou 4 heures en hiver et en 6 ou 7 heures en été, et qui, au bout de 24 heures, présente une masse très blanche surtout pour les huiles d'olive de Provence.

De plus, par l'agitation, les stries qui se forment dans la fiole, se détachent par un simple mouvement; quand l'huile d'olive contient de l'huile d'œillette, ces stries restent adhérentes aux parois du vase.

On a utilisé les procédés Boudet, Barbot, Diésel, Behrens, etc. M. Hauchecorne, pharmacien à Yvetot, emploie comme réactif *l'eau oxygénée* qui, suivant lui, aurait deux actions chimiques sur les huiles : l'une se manifestant sur le mucilage et l'albumine en donnant des colorations, l'autre sur le principe gras qu'elle tendrait à oxygéner et à solidifier. Il emploie 1 volume d'eau oxygénée pour 4 volumes d'huile. L'huile d'olive pure donne une coloration instantanée qui varie du vert pomme au vert tendre. J'ai essayé ce réactif de M. Hauchecorne qui ne m'a pas paru être d'une composition bien définie. Du reste, il est loin de toujours donner les résultats avancés et il paraît s'en éloigner d'autant plus que les huiles essayées paraissent contenir une plus grande pro-

portion d'eau ; il resterait donc à renouveler ces essais sur des huiles extraites par l'éther ou le sulfure de carbone.

Voici encore quelques autres procédés pour s'assurer de la pureté d'une huile d'olive :

M. Lailler, en étudiant l'action de l'acide chromique sur les huiles et après un grand nombre d'expériences, est arrivé à conclure que toute huile d'olive doit être considérée comme falsifiée si : après avoir mélangé 8 grammes d'huile d'olive et 2 grammes d'acide chromique au 1/8, le réactif après 24 heures de séparation est opaque à la lumière du jour, soit qu'on place le tube entre l'œil et la lumière, soit qu'on place l'œil entre la lumière et le tube.

Le même auteur emploie encore comme réactif un mélange de 2 parties d'acide chromique au 1/8 et de 1 partie d'acide azotique à 40°.

On prend 3 grammes de ce mélange et on met dans un tube à essai, avec huile d'olive non rance 8 grammes :

1° Le mélange ne donne pas de chaleur, mais au bout de 48 heures il y a un commencement de concrétion ;

2° Cette concrétion est complète en quelques jours; l'huile d'olive absorbe entièrement le réactif et se colore en bleu.

En général, les autres huiles ne donnent pas le même résultat, et toute huile qui ne présente pas ces phénomènes peut être considérée comme falsifiée (42).

En 1869, M. Cailletet a donné au congrès de pharmacie, un nouveau réactif qui colore toutes les huiles fortement, en conservant à l'huile d'olive la propriété de se solidifier par l'acide azotique.

Il emploie des volumes égaux d'acide sulfurique à 66° et d'acide azotique à 40°. Dans un flacon à l'émeri, de 0,40 cent. cubes. on met : 5 cent. cubes d'huile, 1 cent. cube d'acide sulfurique et 1 cent. cube d'acide azotique; on bouche et on agite pendant 60 secondes, on met le flacon dans l'eau froide pour abaisser la température, au bout de 10 minutes, on ajoute 10 cent. cubes de benzine, on donne quelques secousses et on ajoute 4 cent. cubes d'acide hypoazotique préparé par un moyen spécial à M. Cailletet, on agite pendant 20 secondes, on

plonge 5 minutes dans l'eau froide, et un quart d'heure après on observe les colorations. Il y a, suivant les huiles, un dépôt plus ou moins abondant et des colorations particulières à chaque espèce.

1° *Toutes les huiles d'olive* donnent un dépôt blanc léger qui ne tombe pas au fond du flacon;

2° *L'huile vierge d'olive* avec la benzine donne une solution vert olive, puis jaune paille ;

3° *L'huile d'olive tournante* donne une solution vert stable;

4° *L'huile d'olive rancie et décolorée par le temps* forme à la surface de la benzine, sans s'y dissoudre, une couche épaisse vert foncé.

Pour résumer :

L'huile d'olive falsifiée par *l'huile d'œillette seule*, se reconnaît : au moyen du procédé empirique de Chapelet, de l'oléomètre de Lefebvre l'élaïomètre Gohley, l'alcoomètre de Gay-Lussac, le procédé Maumené et Fehling, les procédés Poutet, Boudet et Fauré, celui de M. Barbot, de Diesel ; M. Eugène Marchand se sert de l'acide sulfurique qui dans un tel mélange, développe la série des colorations : rose, lilas, bleu plus ou moins violacé caractéristique de l'huile d'œillette.

M. Lipowitz se sert du chlorure de chaux et emploie 1 p. de réactif pour 8 p. d'huile. Les deux huiles se séparent à la température de $+ 17^0 + 18^0$ en 4 ou 5 heures. Si l'huile d'olive ne renferme que 1/8 d'huile d'œillette, la séparation est longue et difficile.

Enfin le deuxième et le quatrième procédé de M. Cailletet peuvent être mis en essai. La mousse dans ce cas prend la couleur citron caractéristique de l'huile d'œillette ; et le quatrième procédé est plus sensible que le second.

La falsification de l'huile d'olive par *l'huile de noix* se reconnaît : par les procédés organoleptiques, par la densité au moyen de l'oléomètre de Lefebvre, par le procédé : Boudet, par ceux de M. Crace Calvert au moyen de l'acide sulfurique de $D = 1.635$, au moyen de l'acide azotique de 1.220 et de 1.330.

L'huile d'olive falsifiée par *l'huile de Sésame* peut se reconnaître : par l'oléomètre de Lefebvre, les procédés de M. Cailletet, de M. Calvert le réactif de M. Behrens.

Le mélange *d'huile d'arachide* et d'huile d'olive peut être reconnu : par la saveur de l'huile d'arachide qui a un goût de haricot vert ; par la congélation, l'alcoomètre C. de Gay-Lussac, les procédés Poutet, Boudet, Barbot, par les procédés de M. Caillelet 1e 3e et 4e.

Enfin à l'huile d'arachide, nous verrons un moyen de doser cette dernière dans l'huile d'olive.

La falsification des huiles d'olive par *l'huile de colza* se reconnaîtra : par les procédés organoleptiques, par l'oléomètre de Lefebvre, par l'emploi des procédés Calvert : acide sulfurique de D = 1.503 à 1.635 par l'emploi des procédés de M. Cailletet ; par le procédé de M. Roth, au moyen de la glace et du thermomètre : en effet

la densité de l'huile d'olive à +12°=0.919 son point de congélation est 0°
— — de colza à +12°=0.913 — — 6°25

Si on refroidit le mélange à — 4°, on aura l'huile d'olive solide en bas, et l'huile de colza liquide en haut (68).

Les huiles d'olive falsifiées par *l'huile de lin* se reconnaîtront : par l'odeur, la saveur, l'oléomètre de Lefebvre, le procédé Barbot, le procédé Cailletet (3e), les procédés Calvert : acide azotique de D = 1.330 mélange d'acide sulfurique et azotique, acide sulfurique de D = 1.475 1.530 1.635 le procédé Roth; au moyen de la glace et du thermomètre:

la densité de l'huile d'olive à+12°=0.919 son point de congélation est 0°.
— — de lin à+12°=0.939 — — est 27°.

Un mélange de ces huiles donnera au froid l'huile d'olive congelée en haut et l'huile de lin liquide à la partie inférieure (69).

La falsification de l'huile d'olive par le *miel* qu'on lui ajoute quelquefois en Provence, se reconnaît aisément en traitant l'huile suspecte par l'eau chaude, décantant et examinant l'eau décantée.

A tous ces procédés, M. Chateau a encore ajouté de nouveaux réactifs qui permettent de distinguer les différentes huiles d'olive, depuis l'huile vierge jusqu'aux *crasses*.

Voici encore quelques procédés un peu plus généraux que ces derniers :

M. Vimmec reconnaît facilement l'huile d'olive falsifiée par l'huile d'œillette et en général par les huiles siccatives. Il se fonde sur ce que oléine des huiles siccatives ne se convertit pas en *Elaïdine*

Il soumet alors de la limaille de fer à l'action de l'acide azotique, et reçoit l'acide azoteux dans de l'eau sur laquelle il met l'huile à essayer.

Si l'huile est falsifiée, il se forme des gouttelettes huileuses de l'huile siccative qui viennent à la surface de l'Élaïdine de l'huile d'olive (13) (53).

M. Hauchecorne a examiné l'action de son réactif sur l'huile d'olive mélangée à différentes autres huiles et dans différentes proportions ; mais je n'ose pas trop insister sur ce réactif, qui, je l'ai dit, ne m'a pas paru donner des réactions bien exactes.

M. Roth, dans un mémoire présenté à la Société industrielle de Mulhouse par M. Shutzemberg, propose pour réactif, l'acide sulfurique à 46° Beaumé saturé de vapeurs nitreuses provenant de l'action de l'acide azotique sur des matières organiques. Il emploie 2 grammes de réactif et 10 grammes d'huile.

L'huile d'olive de Malaga prend une faible nuance jaune clair.

L'huile d'olive de table donne une nuance jaune plus faible.

L'huile d'olive additionnée de 3/00 *d'huile d'arachide* donne brun jaunâtre.

L'huile d'olive additionnée de 3/00 *d'huile de sésame* donne rouge vif foncé.

Ces deux dernières colorations sont très nettes.

Au congrès pharmaceutique en 1869, M. Cailletet a donné un réactif que nous avons déjà vu un peu plus haut. Toutes les huiles y donnent un dépôt blanc léger qui ne tombe pas au fond du flacon.

Les autres huiles d'*arachide*, de *sésame*, de *colza*, d'*œillette* même mélangées à l'huile d'olive donnent des précipités denses qui tombent au fond du flacon ou qui sont plus colorés et variant du rose au rouge prononcé.

De plus la solution de ces huiles dans la benzine a une teinte qui, du rose au rouge d'abord, devient brune après quelques heures.

M. Cailletet dit qu'on peut reconnaître 5|00 de ces huiles dans l'huile d'olive.

Au même congrès en 1869, M. Latil, de Marseille, donne un moyen de reconnaître l'huile d'olive falsifiée par les huiles de *sésame* d'*arachide* de *courge* de *ricin*. Il prend :

10 gr. de l'huile à essayer,
1 gr. sucre grossièrement pulvérisé,
10 gr. d'acide chlorhydrique pur ;

on agite de 5 à 10 minutes, on laisse reposer et séparer les deux liquides.

Si *l'huile d'olive est pure*, sa couleur et celle du réactif sont les mêmes qu'avant ; si l'huile d'olive est mélangée des huiles de *ricin*, de *sésame*, de *courge*, le réactif prend une coloration rose plus ou moins tranchée ; si l'huile d'olive est mélangée d'huile d'*arachide*, le réactif se colore en rouge acajou. Ces réactions sont caractéristiques, mais les tons en sont trop rapprochés pour pouvoir les appliquer à l'analyse quantitative.

HUILE D'AMANDES DOUCES

L'huile d'amandes douces, retirée par expression des amandes douces et des amandes amères, fruits de l'amandier commun *Amygdalus communis* (famille des Rosacées) en fournit environ la moitié de leur poids.

Les amandes douces sont exprimées avec leur épiderme, ne sont pas mondées, de cette façon, l'huile qu'on en retire rancit moins facilement.

Les amandes amères, au contraire, sont mondés avec soin et privées de leur huile essentielle.

L'huile d'amandes douces est fluide, a une couleur jaune clair, une saveur agréable. M. J. Lefort lui a donné la formule $C^{20} H^{18} O^{4}$.

Sa densité à + 15° est 0.917 à 0.920.

D'après Shubler elle se trouble seulement à — 20° et se solidifie à —25°; d'après Braconnot, à —10° elle donne 0.24 de stéarine et laisse 0.76 d'oléine. Gusserow prétend que l'huile d'amandes ne contient pas de stéarine, car après plusieurs expressions faites à — 12°, — 4° et quelques degrés au-dessus de 0°, il a toujours obtenu la même huile.

L'huile d'amandes douces est soluble dans l'éther ; l'alcool n'en dissout que 1/24 de son poids.

Falsifications. — L'huile d'amandes douces est falsifiée par les huiles : d'*arachide*, de *sésame*, de *colza*, de *faine*, de *noix* et d'*œillette*. C'est principalement l'huile d'œillette qui sert à cette fraude et ce n'est qu'à Marseille où la falsification par l'huile de sésame peut se faire avec gain, car le sésame y arrive exonéré de droits.

Le moyen empirique, le chapelet indique la présence de l'huile d'œillette dans l'huile d'amandes.

La saveur de l'huile d'œillette communique un sentiment d'âcreté à l'huile d'amandes.

L'huile d'amandes douces pure à la température de + 12° 5 doit marquer entre 38° et 38°5 à l'élaïomètre de Gohley, à moins qu'elle soit ancienne rance ou qu'elle soit falsifiée.

Par les procédés Maumené et Fehling, l'acide sulfurique donne avec l'huile d'amandes douces une élévation de température de + 53° 5. L'huile d'œillette donne une élévation beaucoup plus considérable.

Le procédé Boudet, l'acide hypoazotique, colore l'huile en vert-pâle, 3 parties d'acide solidifient 100 parties d'huile (en 2 heures 55 minutes), la présence de l'huile d'œillette retarde cette solidification.

Le procédé Behrens, mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique, colore l'huile pure en rose fleur de pêcher ; l'huile d'œillette donne une coloration rouge brique.

Le procédé Wimmec, cité plus haut à la monographie de l'huile d'olive, fait reconnaître facilement la présence de l'huile d'œillette. Les réactifs de M. Chateau donnent de bons résultats.

L'ammoniaque, dans les proportions de 1 partie pour 9 parties d'huile,

doit donner une pâte molle et unie. Si cette pâte est grumeleuse, l'huile d'amandes contient au moins 1/5 d'huile d'œillette.

Si l'on fait un mélange de 8 parties d'huile,
1 — d'eau,
1 — de chlorure de chaux,
il se forme deux couches ; une claire d'huile et l'autre opaque.

Si l'huile n'est pas pure et contient de l'huile d'œillette, la couche supérieure est une matière savonneuse qui s'adhère aux parois du vase. C'est là le procédé Lipowitz.

La falsification de l'huile d'amandes par l'huile d'*arachide* se reconnaîtra par la congélation.

L'huile d'amandes falsifiée par *l'huile de sésame* se reconnaît facilement au moyen du procédé Behrens qui colore l'huile pure d'amandes douces en rose fleur de pêcher et l'huile de sésame en vert-pré foncé.

Du reste, toutes ces falsifications sont à peu près les mêmes que celles de l'huile d'olive et peuvent se reconnaître à l'aide des mêmes procédés.

Je dois ajouter ici encore le procédé de M. Cailletet, donné en 1869, au congrès pharmaceutique : 4 cent. cubes d'huile d'amandes douces,
3 — de sa solution hypoazotique
que nous avons fait connaître à l'article *huile d'olive*, donne la coloration vert pâle ; l'huile se solidifie et sa teinte se dégrade jusqu'à la nuance paille qu'elle conserve.

Les autres huiles d'arachide, de sésame, d'œillette, de colza et de noix lui donnent une coloration jaune, orange, rose ou même rouge.

La présence de *l'huile d'abricots* sera décelée par le procédé Nicklès au moyen de l'hydrate de chaux qui donnera un coagulum (14). Nous verrons encore ce procédé à l'article huile de ricin.

HUILE DE SÉSAME

L'huile de sésame est fournie par le sésame, vulgairement appelé *Jugeoline*, fruit du *Sesamum orientale* (famille des Bignoniacées).

L'huile de sésame comestible la meilleure est donnée par les sésames du Levant et surtout celles de Roumélie qui, à la qualité de l'huile, joignent la quantité. Leur rendement est en effet de 50/00 : 30/00 par une première expression à froid qui donne l'huile surfine, 10/00 par une seconde expression avec l'aide d'aspersions d'eau froide, ce qui donne l'huile fine, et 10/00 par une troisième xpression à chaud qui donne l'huile ordinaire.

L'huile de sésame est liquide, sans odeur, a une saveur douce, une couleur jaune doré. M. J. Lefort lui a trouvé la composition $C^{20} H^{18} O^{4}$, la même que celle de l'huile d'amandes et celle de l'huile de colza.

Sa densité à + 11°, et qui n'est pas dans la table de Schübler, est 0.9143. Cette densité est à + 15° = 0.9230,
à + 17° = 0.9210,
à + 21° = 0.9184,
l'eau à + 17° 5 étant prise pour unité.

A la température de + 4°, cette huile est déjà moins fluide, et à —5°, elle se congèle en masse sans dépôt grumeleux (Dr Pohl).

Chauffée, l'huile de sésame commence à bouillir à + 100°; de + 150° à + 215° elle devient de plus en plus pâle, mais reprend pourtant une partie de sa couleur naturelle par le refroidissement. Si l'on continue de chauffer, le thermomètre monte jusqu'à + 394°, d'où il redescend successivement à + 390°, + 385°, + 376°, + 373°. A partir de + 300°, l'huile se colore de plus en plus, devient jaune, brunâtre foncé. Enfin, refroidie, elle laisse voir à la lumière oblique un reflet très visible de couleur vert serin (Dr Pohl).

Falsifications. — L'huile de sésame est falsifiée avec l'huile d'*arachide.*

La pureté de l'huile de sésame se reconnaît par l'oléomètre de Lefebvre, par les procédés Heydenreich, Maumené, Behrens, Calvert, Chateau et Cailletet, qui découvre la présence de l'huile d'arachide par ses procédés 1, 3 et 4. Par le premier procédé, l'huile passe au brun rouge et l'acide se colore en safran. Par le troisième procédé, l'huile ne

se solidifie pas en 2 heures 30 minutes. Enfin, le quatrième procédé donne une mousse orange puis jaune foncé.

L'huile d'arachide peut se doser facilement, comme nous le verrons quand nous traiterons cette huile.

HUILE D'ARACHIDE

L'huile d'arachide est extraite de la graine d'arachide, ***Arachis hypogæa*** (fam. des Légumineuses). M. Virenque, professeur de chimie à Montpellier, a le premier extrait de l'arachide une huile grasse assez douce pour les usages domestiques et qui peut rendre à l'industrie de plus grands services encore. En effet, d'après les expériences de M. Guérin, d'Avignon, elle donne une lumière plus vive et qui dure aussi plus longtemps que celle donnée par l'huile d'olive. De plus, le tourteau des graines qui ont été exprimées sans avoir subi la torréfaction, fournit une matière amylacée qui est utilisée en Espagne dans la pâtisserie et qui, mélangée à du cacao, donne un chocolat qui forme la nourriture des classes pauvres.

Cette huile est à peu près incolore et inodore quand elle a été préparée à froid; elle a une saveur qui rappelle celle des haricots verts; préparée à chaud, elle a une odeur désagréable et une couleur jaune qui disparaît par l'oxydation, même à la lumière diffuse. Sa densité à $+ 15°$ est 0.917. Elle se congèle à $— 3°$; exposée quelque temps à $+ 3°$, elle laisse déposer une matière identique à la stéarine. Elle est formée de palmitine, d'hypogaïne et d'arachidine.

On en reconnaît facilement la nature et la pureté par l'odeur, la saveur, par le procédé Heydenreich, par les méthodes de M. Calvert : la soude de $D = 1.340$, l'acide azotique de $D = 1.80$, 1.220, 1.330 ; par les réactifs de M. Chateau, par les procédés de M. Cailletet :

Le 1er qui donne à l'huile la couleur suie ou infusion de café ;

Le 2e qui la fait passer au jaune citron ;

Le 3e qui, sans la solidifier, donne un dépôt brun floconneux ;

Le 4e qui donne une mousse citron orange.

Elle n'est guère falsifiée que par l'huile d'*œillette* qu'on reconnaît au moyen de la congélation ; mais elle est très employée comme servant à falsifier les autres huiles : olive, amandes, etc.

M. A. Renard a présenté à l'Académie des sciences, le 4 décembre 1871, un moyen de doser cette huile dans les autres huiles auxquelles elle est ajoutée quelquefois.

On saponifie 10 grammes de l'huile à analyser ; on décompose le savon obtenu par l'acide chlorhydrique et on dissout les acides provenant de cette décomposition dans 50 cent. cubes d'alcool à 90°.

On précipite ces acides par l'acétate de plomb, on laisse refroidir, on filtre, et l'on épuise le résidu par l'éther à 66° qui dissout tout l'oléate de plomb. Il ne reste plus alors que les sels margarate, palmitate et arachidate de plomb. On les décompose à chaud par l'acide chlorhydrique étendu, on sépare par décantation les acides gras fondus de la liqueur acide bouillante renfermant du chlorure de plomb en solution, on laisse refroidir, et l'on obtient un gâteau d'acides gras qu'on dissout dans 50 cent. cubes d'alcool à 90°. Une goutte d'acide chlorhydrique fait disparaître le trouble qui reste ; on laisse refroidir.

Si, l'huile que l'on essaye, de l'huile d'olive par exemple, contient de l'huile d'arachide, il se forme des cristaux d'acide arachidique qu'on pèse. Pour cela, on filtre la liqueur, on lave les cristaux avec 10 cc ou 20cc d'alcool à 90° pour enlever les traces d'acide margarique et palmitique. On lave alors à l'alcool à 70° dans lequel l'acide arachidique est complétement insoluble, et on verse sur le filtre de l'alcool absolu bouillant ; on reçoit le liquide dans une capsule tarée à l'avance, on fait évaporer à siccité et on pèse. Pour avoir le poids réel d'acide arachidique, on ajoute au poids trouvé, la proportion d'acide retenu en dissolution par les 60cc ou 70cc d'alcool à 90° employé, ce qu'on détermine facilement, quand on sait, que : 100 parties d'alcool à 90° à la température de + 20° c. dissolvent 0.045 d'acide arachidique, et que 100 parties d'alcool à 90° à la température de + 15° en dissolvent 0.025

Le poids d'acide arachidique connu, on calcule la proportion d'huile correspondant à ce poids.

L'huile préparée avec les arachides décortiquées et à froid contient 4,51 0/0 d'acide arachidique, c'est-à-dire 1/22 de son poids.

L'huile préparée avec les arachides décortiquées et à chaud à 45° 50° contient 4,98 0/0 d'acide, soit 1/20 de son poids.

L'huile préparée avec les arachides non-décortiquées et à + 45° + 50° en contient 4,91 0/0 soit 1/20 de son poids.

En multipliant par un de ces coefficients 20 ou 22, le poids total d'acide arachidique, on aura la proportion correspondante d'huile d'arachide.

HUILE DE COLZA.

L'huile de colza est fournie par les graines de colza ou choux oléifère *Brassica campestris* (fam. des Crucifères) qui donnent 35 0/0 d'une huile jaune à odeur légèrement piquante et d'une saveur qui la rend improppe à l'alimentation.

Clarifiée, cette huile blanchit au contact de l'air, en perdant de sa combustibilité. Sa densité a + 15° est 0.9136. Elle se congèle à — 6° en donnant des aiguilles qui se réunissent en étoiles. Elle est très-peu soluble dans l'alcool, dissout facilement le soufre et le phosphore. Elle est composé de 46/00 de stéarine et de 54/00 d'oléine Par la saponification, elle donne de l'acide brassicique.

La nature de l'huile de colza se reconnaît par les procédés organoleptiques : odeur et saveur ; par les procédés physiques au moyen de la figure de cohésion que j'ai fait connaître ; au moyen de la densité déterminée par les oléomètres de Lefebvre, de Laurot où elle doit marquer *zéro* ; par les différents procédés chimiques Boudet, Heydenreich, Fauré, Calvert, Cailletet, Chateau. Par le premier procédé de M. Cailletet, l'huile pure passe au rouge groseille ; par le second procédé, elle passe au bistre, au minium ; par le troisième procédé, l'acide sulfurique la colore en vert bleu foncé et à sa sortie du bain elle est brun orange : 10 gouttes d'huile et 2 gouttes d'acide donnent une auréole bleu pâle qui se forme autour de l'acide. Par ce dernier procédé,

quand l'huile est ancienne, elle ne se colore plus en vert, et la tache d'acide, rouge d'abord, passe au marron foncé. Je dois citer encore ici deux autres procédés qui peuvent en faire découvrir des traces dans d'autres huiles.

M. Schneider de Leipzik, dans le laboratoire de M. le professeur Kühn, mélange une partie d'huile à deux parties d'éther et ajoute 30 gouttes d'une solution alcoolique de nitrate d'argent. Il agite et laisse reposer à l'ombre : la couche inférieure se colore en brun, puis en noir s'il y a beaucoup d'huile de colza ; s'il y en a peu, au contraire, la coloration n'apparaît qu'après douze heures, c'est-à-dire après l'évaporation de l'éther (8).

Le procédé suivant de Mailho est moins bon. On fait bouillir l'huile avec une solution de potasse, on filtre et on traite la solution par l'acétate de plomb ou le nitrate d'argent. Cette solution noircit, si l'huile contient de l'huile de colza (50).

Si à une deuxième portion de la solution filtrée, on ajoute nitrocyanure de potassium ou de sodium, dans un verre de montre, et à distance dès que le contact a lieu, la solution savonneuse devient du violet au pourpre (19).

Ces deux procédés sont également applicables à la recherche de l'huile de navette.

FALSIFICATIONS. — L'huile de colza est falsifiée par les huiles d'*œillette*, de *cameline*, de *baleine* ou de *poissons*, de *lin*, de *ravesin*, de *suif* ou *acide oléique*.

L'huile de colza falsifiée par *l'huile de suif* se reconnaîtra par les moyens organoleptiques : l'odeur, la saveur, au moyen de l'alcool qui permettra d'éliminer l'huile de suif et d'examiner ses caractères particuliers que nous aurons à voir quand nous traiterons de cette huile.

Dans l'huile de colza on reconnaîtra les *huiles de poisson* ; par l'odeur, la saveur, au moyen de l'oléomètre Laurot ; par le procédé Fauré au moyen du chlore qui fera brunir et noircir l'huile.

L'huile de colza mélangée à l'*huile de baleine* pourra être reconnue : en ce qu'en huit jours ces deux huiles mélangées pourront être séparées

(Lefebvre) ; le chlore brunira encore cette huile ; et essayée par le 2e procédé de M. Cailletet à une température de 16°, 20°, elle fera effervescence, brunira et ne laissera pas de dépôt d'huile.

L'*huile d'œillette* sera reconnue dans l'huile de colza : par le procédé de M. Calvert au moyen de l'acide azotique de D = 1.220, et par l'oléomètre Laurot.

L'*huile de caméline*, ajoutée à l'huile de colza, en retardera la solidification au moyen du réactif Boudet, 3 parties d'acide solidifient en effet 100 parties d'huile de colza pure en 5 heures 45 minutes ; la présence de 1/20 d'huile de caméline retarde cette solidification de 40 minutes celle de 1/5 la retarde de 3 heures 52, celle de 1/2 la retarde 5 heures 47 minutes,

L'huile de colza falsifiée par *l'huile de lin* se reconnaîtra par l'oléomètre Laurot et par le 1er procédé de M Cailletet qui colorera l'huile en rouge foncé ou en brun rouge ; par le 2e procédé, il ne faut pas négliger la température ; car on peut fort bien ne pas trouver de dépôt d'huile altérée, si l'on opère à une température trop basse et si par conséquent la réaction n'est pas assez vive.

L'*huile de navette*, ajoutée à l'huile de colza, se reconnaîtra par le procédé suivant de M. Cailletet.

Si l'on dépose deux gouttes d'acide sulfurique au milieu d'une masse de 10 gouttes d'huile, la place où l'acide a été déposé prend une couleur jaune très-foncé et il se forme une auréole bleue, qui un quart d'heure après, passe à la couleur gris sale.

Voici encore quelques autres procédés plus généraux :

Le procédé Heydenreich, par l'acide sulfurique à 66°, fait reconnaître les huiles de *suif*, de *baleine*, de *poisson*, et de *lin*.

Le procédé Fauré, par l'ammoniaque, permet de reconnaître les huiles de *lin*, *chenevis*, *caméline*, *baleine* et *poisson*.

Les réactions de M. Calvert font trouver :

Par la soude à 1,34 : les *huiles de poisson*, de *baleine*.

Par l'acide sulfurique à 1,475 : les *huiles de lin* et de *chènevis*.

Par l'acide azotique à 1,80 : les *huiles de baleine*, de *lin*, de *chénevis*.

Par l'acide azotique à 1,220 : les *huiles d'œillette*, de *chènevis*.

Par l'acide phosphorique : les huiles de *lin*, de *poisson* et de *baleine*.

M. Roth, avec l'acide sulfurique concentré, obtient les colorations suivantes :

Huile de colza pure : blanc sale ;
Huile de colza et lin : jaune rougeâtre ;
Huile de colza et ravesin : gris clair ;
Huile de colza et suif : gris jaune.

M. Roth a encore essayé l'acide sulfurique à 46° B. saturé de vapeurs nitreuses provenant de l'action de l'acide azotique sur des matières organiques.

10 grammes d'huile et 2 grammes de réactif, donnent les colorations :

Colza pure : émulsion jaunâtre qui blanchit par agitation ;
Colza et huile de suif : qui devient jaune orange ;
Colza et huile de lin : rouge vif foncé ;
Colza et huile de ravesin : jaune brunâtre ;
Colza, lin et huile de suif : jaune curcuma.

Ces réactions difficiles à définir, servent au moins à dévoiler la fraude.

Enfin. M. Van Kerckoff, professeur à l'Université de Groningue, emploie le permanganate de potasse pour reconnaître et différencier les huiles de *colza*, de *navette*, de *lin*, de *caméline*, de *bombay* qui peuvent être mélangées entre elles.

D'après cet auteur : 15 c. c. de caméléon sont décolorés par :

3 c. c. 21	d'huile	de colza de D = 0.9143.
1 c. c.	—	de lin de D = 0.9337.
1 c. c. 01	—	caméline D = 0.9234.
1 c. c. 90	—	bombay D = 0.9152.
3 c. c. 21	—	colza d'été D = 0.9171.
3 c. c. 21	—	navette D = 0.9192.

de plus : les huiles de navette, colza, bombay sont complétement solidifiables par l'acide azotique et hypoazotique. Si donc on a des huiles

qui ne soient pas complétement solidifiables et s'il faut moins de 3 c.c. 21 pour décolorer la solution de permanganate, on peut dire qu'il y a eu addition d'huile de lin ou de caméline (72.)

HUILE DE NAVETTE OU DE RABETTE.

L'huile de navette est fournie par les semences de deux plantes du genre *brassica* : le choux navet et le choux rave, *Brassica rapa* et *Brassica napus* (fam des Crucifères). Cette huile est visqueuse, d'une couleur jaune pâle, d'une saveur douce ; elle a l'odeur des crucifères. Sa densité à la température de + 15° est pour l'huile du brassica rapa 0.9167, et pour celle du brassica napus 0,9128. Ces huiles de navette déposent de la stéarine à + 6° et elles se prennent en une masse jaune butyreuse à — 3°. 75. Les plus estimées sont celles de Caen, viennent ensuite celles de Rouen ; celles de Lorraine sont les moins estimées.

Falsifications. — L'huile de navette est falsifiée par les huiles de *lin*, de *cameline*, de *moutarde*, d'*œillette*, de *suif ou* d'*acide oléique*, de *colza*. Ce sont, comme nous le voyons, à peu près les mêmes falsifications que celles de l'huile de colza; ce sont aussi à peu près les mêmes réactifs que nous emploierons : ceux de Schneider, de Mailho, l'ammoniaque, le chlore, l'acide sulfurique, l'oléomètre Lefebvre, le réactif Boudet qui concrète l'huile de navette en 6 heures 15'.

HUILE DE MOUTARDE.

Les huiles grasses extraites des graines des diverses espèces de moutarde se rapprochent beaucoup par leurs propriétés et leur composition des huiles de colza, de navette, elles absorbent cependant plus d'oxygène que ces dernières.

L'huile de moutarde est fournie par le ravison ou moutarde champêtre, par la moutarde blanche *Sinapis abba*, par la moutarde noire, *Si-*

napis nigra toutes trois de la (famille des Crucifères). Les semences de moutarde blanche en donnent 36/00, celles de moutarde noire 18/00. Cette huile de couleur jaune succin, est inodore et fade. La densité est : pour l'huile de moutarde blanche 0.9142, pour l'huile de moutarde noire 0.9170. L'huile de moutarde blanche ne se solidifie pas par le froid, l'huile de moutarde noire se congèle au-dessous de *zéro*.

Une goutte d'acide sulfurique pour 25 gouttes d'huile, colore l'huile de moutarde noire en bleu verdâtre.

Cette huile, n'a, en somme, qu'une fabrication de peu d'importance, à cause des nombreuses applications de la graine qui la fournit. Je ne m'y arrêterai pas davantage.

HUILE DE RICIN.

L'huile de ricin, de *castor* des Anglais, huile douce de *palma christi* est fournie par le ricin commun, *Ricinus communis* (fam. des Euphorbiacées). Cette huile, extraite à froid, est épaisse, filante, sans odeur, est légèrement jaune et a une saveur fade.

Sa densité, d'après Saussure, est :

0.9699 à + 12°
0,9575 » + 25°
0.9081 » + 94°

A la température de —18°, cette huile donne une masse jaune transparente ; à la distillation sèche, elle donne de l'hydrure d'œnanthyle, de l'acide œnanthylique, de l'acroléine et des acides gras solides. Distillée avec de la potasse, l'huile de ricin donne de l'acide caprylique (M. Bouis) et le résidu est du sébacate de potasse.

Elle est complétement soluble dans l'alcool qui en dissout d'autant moins qu'il est plus étendu d'eau ; c'est ainsi que l'alcool à 88° n'en dissout plus que 1/6.

C'est l'huile qui absorbe le moins d'oxygène par son exposition à l'air, elle s'épaissit à peine. Tous les auteurs pourtant l'indiquent

comme huile siccative ; mais c'est une erreur qu'il faut faire disparaître.

L'ammoniaque convertit l'huile de ricin en *ricinolamide*.

L'acide azotique à chaud donne de l'acide œnanthylique, de l'acide oxalique et de l'acide subérique qui se dépose par le refroidissement.

L'acide hypoazotique solidifie l'huile de ricin et M. Boudet a donné le nom de *palmine* au produit solide.

De toutes les huiles végétales, c'est l'huile de ricin sur laquelle le brôme a le moins d'action.

C'est une huile purgative, et les Chinois l'emploient comme comestible après l'avoir fait bouillir avec de l'alun et du sucre.

La nature et la pureté de l'huile de ricin sont déterminées par l'oléomètre de Lefebvre, l'alcoolomètre de Gay-Lussac, les procédés de Maumené, de Fauré (ammoniaque), d'Heydenreich ; par les réactifs de M. Calvert : acide azotique de 1.290 à 1.330, l'acide azotique 1.330 accompagné de la soude ; par les réactifs de M. Chateau :

Bichlorure d'étain fumant et acide sulfurique, acide phosphorique sirupeux à chaud, pernitrate de mercure. Sa figure de cohésion permet aussi de la distinguer facilement des autres huiles.

Falsifications. — L'huile de ricin est ordinairement falsifiée par l'huile d'œillette qui sert à faire une huile factice, en lui ajoutant pour 20 à 40 grammes 1 ou 2 gouttes d'huile de croton. Sa figure de cohésion, l'alcool à 95° feront découvrir cette fraude. Au Brésil, on lui ajoute quelquefois de l'huile de médicinier ou huile de pignon d'Inde, *Curcas purgans* ou *Jatropha curcas* (fam. des Euphorbiacées). Cette dernière se dissout dans 24 parties d'alcool absolu ce qui la fait distinguer de l'huile de ricin.

M. Nicklès a remarqué que l'hydrate de chaux donnait un coagulum avec les huiles d'abricot et de ricin et rien avec les huiles d'olive et d'amandes. Ce coagulum n'est pas un savon, ni un composé de l'huile ; il est fusible au bain-marie et alors est liquide et limpide ; il est soluble à chaud dans les huiles et le sulfure de carbone (14).

HUILE DE MARRON D'INDE.

L'huile de marron d'Inde s'extrait du fruit des marronniers d'Inde, *œlsculus hippocastanus* (famille des Hippocastanées).

Le marron d'Inde donne deux huiles différentes ; une huile jaune orangé qui se prépare avec le fruit décortiqué et une autre verdâtre qui s'extrait du fruit non décortiqué. La quantité d'huile fournie ne dépasse pas 4 à 5/00 et M. L. Genevoix par son procédé d'extraction, dit ne pas en retirer plus de 1 1/2 pour 100.

Il extrait cette huile, en détruisant la fécule au moyen d'eau faiblement acidulée d'acide sulfurique, et la recueillant à la surface du sirop de glucose. Cette huile récente, de couleur verdâtre, a une odeur empyreumatique et une saveur amère ; au bout de deux ou trois ans, elle est jaune brun et a une odeur caractéristique de marron d'Inde. Elle rancit difficilement.

Ses caractères distinctifs les plus importants, sont de donner , avec une solution de potasse, un savon mou jaune pâle qui passe au ton *chair clair*, avec l'ammoniaque, un savon épais caillebotté jaune serin (Chateau).

Falsifications.— On a trouvé dans le commerce sous le nom d'huiles de marron d'Inde de véritables huiles d'œillette pures ou obtenues par macération ou décoction de cette huile sur quelques marrons d'Inde.

Dans le cours de mes expériences, il y a quelques mois, au mois d'octobre 1871, j'ai reçu à Lyon une huile de marron d'Inde à analyser. Le flacon qui m'était remis, ne portait aucune étiquette et le seul renseignement qui m'était donné m'indiquait une huile de marron d'Inde. Je me mis en devoir d'examiner attentivement cette huile ; et tout d'abord, il me vint à l'idée de rechercher si je n'y trouverai pas la présence d'un alcaloïde, accusation que j'avais déjà souvent entendu porter, et à tort, contre M. E. Genevoix. Je n'avais que 50 grammes d'huile à ma disposition . Incertain d'arriver à un résultat positif avec une quantité

moindre, j'opérai sur toute la masse, sur les 50 grammes. L'application du procédé Stas, me donna bientôt un résidu à peine visible ; la solution de ce résidu dans un peu d'eau acidulée me fit bientôt reconnaître la présence d'un alcaloïde par les réactifs généraux :

Avec le chlorure d'or, précipité jaune.

Avec l'eau iodée, précipité marron.

Avec le chlorure double de mercure et de potassium, précipité jaune caillebotté.

L'acide oxalique dissout dans l'éther, me donnait un précipité blanc.

Il n'y avait dès lors plus de doute pour moi, l'huile contenait un alcaloïde, mais encore quel alcaloïde ?

Après quelques tâtonnements, il n'y avait plus à hésiter ; les réactions suivantes m'indiquaient la présence de la *vératrine* : Avec l'acide sulfurique : coloration brun orangé à froid, devenant spontanément violette et carmin à l'aide d'une légère chaleur. Avec l'acide sulfurique et le bioxyde de barium : coloration rouge brique à froid, devenant violacé à l'aide d'une chaleur ménagée.

L'huile essayée contenait donc de la vératrine, d'où je concluais à une falsification de l'huile de marron d'Inde par la vératrine.

Je ne me suis pas arrêté davantage à l'examen de l'huile en particulier.

Depuis, avec beaucoup de difficultés, j'ai fini par savoir, que cette huile sortait de chez un pharmacien de Lyon. Après m'en être procuré, j'ai recommencé mes expériences qui m'ont donné le même résultat ; mais alors pour moi, l'examen de l'huile à part, il n'y avait plus falsification, car l'huile était intitulée : *Huile de marron d'Inde composée.*

J'ai trouvé le fait assez intéressant pour être cité, et ce qui m'a encouragé davantage, c'est l'insolence avec laquelle sont présentés ces remèdes secrets qui trompant et le médecin et le malade, ne portent même pas l'indication de la présence d'une substance aussi dangereuse.

J'ai fait les mêmes recherches pour l'huile de marron d'Inde de M. E. Genevoix (huile prise en circulation dans le commerce).

Je dois dire, que malgré toutes les accusations portées contre cette huile à ce sujet, mes résultats ont toujours été négatifs.

Aucun réactif général n'indique la présence d'un alcaloïde, et l'acide sulfurique ne donne avec une douce chaleur qu'une coloration violacée excessivement faible, coloration du reste donnée par tant de corps organiques avec l'acide sulfurique et qui pourrait, peut-être bien ici, provenir de l'action de ce dernier sur l'esculine qui aurait été entraînée par l'éther.

HUILES SICCATIVES.

HUILE DE LIN.

L'huile de lin se retire des graines du lin cultivé, *Linum usitatissimum* (famille des Linées) qui en donnent 1|6 de leur poids environ de 12 à 22|00, quoiqu'elles en renferment 33 à 34|00. Les graines avant d'être employées à l'extraction de l'huile sont abandonnées à la dessication pendant trois ou quatre mois, elles donnent alors une huile beaucoup plus abondante, et il faut avoir soin de leur faire subir une légère torréfaction avant de les soumettre à l'action de la meule ou du pilon. Cette torréfaction détruit ainsi le mucilage qui se trouve à la surface de la graine et empêche plus tard l'altération de l'huile.

M. Sacc a recherché l'acide gras liquide contenu dans l'huile de lin, il a vu que cet acide était différent de celui de l'huile d'olive, il lui a donné le nom d'*acide linoléique*. M. J. Lefort qui a analysé cette huile, lui a donné la formule $C^{30} H^{28} O^{4}$ composition qui se trouve à peu près la même que celle trouvée par de Saussure et M. Sacc.

Cette huile pure et fraîche préparée à froid a une couleur jaune clair; préparée à chaud, elle est jaune brunâtre. L'huile de lin a une odeur et une saveur particulière ; elle rancit facilement et est le type des huiles siccatives.

Sa densité est 0.9395 à $+ 12^{0}$
0.930 à $+ 25^{0}$
0.9125 à $+ 50^{0}$
0.8815 à $+ 94^{0}$

A la température de — 20°, elle pâlit sans se congeler ; elle se prend en une masse solide jaune à — 27°. Gusserow dit qu'elle se congèle à la température de — 16° continuée pendant quelques jours.

Chauffée fortement, l'huile de lin donne une espèce de *glu*, qui bouillie avec de l'eau acidulée d'acide azotique donne une masse emplastique qui durcit à l'air, et se ramollit dans l'eau bouillante, pour donner une masse élastique que M. Jonas appelle : *Caoutchouc des huiles.*

M. Jonas a proposé ce produit en solution éthérée pour rendre les étoffes imperméables.

L'huile de lin se dissout dans :

5 parties d'alcol bouillant
40 parties d'alcool froid
1 partie d'éther.

L'acide azotique étendu de 4 parties d'eau, donne à chaud, avec l'huile de lin, une couleur rouge avec dégagement de gaz ; et si l'action de l'acide azotique est prolongée, il se dégage des vapeurs nitreuses et il se forme une membrane visqueuse élastique se changeant en une résine brun rouge mêlée à de l'acide margarique ; l'eau-mère abandonne par le refroidissement de l'acide oxalique et de l'acide subérique.

L'huile de lin est fabriquée en France avec les graines de lin de France, de Russie et des Indes.

En Angleterre, elle se fabrique avec les graines des Indes ou de Russie. L'huile faite avec les graines des Indes est pâle, celle faite avec les graines de Russie est jaune. De plus, les huiles anglaises sont toujours clarifiées.

Falsifications. — L'huile de lin est falsifiée par les huiles de *colza*, de *caméline*, de *chènevis* et de *poisson* et surtout par cette dernière.

La purete de l'huile de lin est reconnue par l'oléomètre Lefebvre, par le procédé Maumené, au moyen de l'acide sulfurique qui élève la température à + 133°, par les procédés Boudet, Heydenreich, Fauré (ammoniaque).

Les réactifs de M. Chateau font même distinguer entre elles les huiles de lin de provenance différente : de France, de l'Inde, de Russie.

L'*huile de chènevis* se reconnaîtra par les procédés Calvert au moyen de la soude caustique après l'action de l'acide azotique ou de l'eau régale.

L'*huile de poisson* sera décélée par les procédés de M. Calvert, par le chlore qui noircit l'huile de lin quand elle contient de l'huile de poisson

On découvrira un mélange d'huile de lin et d'*huile de colza* par les procédés Cailletet, 1e, 2e, et 4e que nous avons déjà vu à l'article huile de colza.

L'*huile de colza* pourra encore se reconnaître, aussi bien que l'huile de *caméline* par le procédé Van Kerckoff que nous avons déjà cité à l'huile de colza.

HUILE DE CAMÉLINE.

L'huile de caméline s'extrait par expression des graines de la caméline cultivée ou sésame d'Allemagne *Camelina sativa* ou *myagrum sativum* (fam. des Crucifères).

Cette huile appelée encore par corruption *huile de camomille*, *essence d'Allemagne* est fluide, jaune clair; elle a une odeur et une saveur particulière; elle se dessèche rapidement à l'air.

Sa densité à + 15° est 0.9252. Elle se congèle à — 18°. Pure et fraiche, elle brûle avec une flamme vive et éclairante et ne donne que peu de fumée; ancienne au contraire, elle donne beaucoup de fumée et brûle avec une flamme rouge; ses propriétés siccatives l'empêchent d'être appliquées à l'éclairage. Elle sert cependant, mélangée aux autres huiles à brûler, à abaisser leur point de congélation; elle sert pour la fabrication des savons verts et son point de congélation — 18° la fait préférer à l'huile de colza pour la fabrication des savons mous en hiver.

On reconnaît sa nature et sa pureté au moyen de l'alcoomètre de Gay-Lussac qui marque 54° 75. par les procédés Heydenreich, Fauré (ammoniaque), par les réactifs de M. Chateau.

Enfin mélangée aux huiles à brûler: *colza navette* etc., elle s'en dis-

tingue facilement au moyen du procédé Van Kerckoff que j'ai décrit tout au long à l'article huile de colza.

HUILE D'OEILLETTE.

L'huile d'œillette, ou d'*oliette*, ou *huile blanche* ou *huile de pavot de pays* se retire par expression des graines du pavot somnifère, (variété pavot œillette), *paparer somniferum* (fam. des Papavéracées).

Les graines noires du pavot œillette donnent deux huiles : une huile comestible dite : *huile blanche* provenant des graines de premier choix ou d'une première expression, et une huile à fabrique dite : *huile rousse* provenant de graines de second choix ou d'une deuxième expression.

L'huile d'œillette ressemble à l'huile d'olive par son aspect et sa saveur douce et agréable ; elle est presque incolore, ou de couleur jaune d'or ; obtenue par lo sulfure de carbone, elle est presque incolore ; à l'air et sous l'influence de la lumière, elle se décolore rapidement. Elle est très siccative et le produit de son oxidation de couleur ambrée n'offre pas de traces de glycérine.

L'huile d'œillette analysée par M. Sacc a pour formule $C^{79,6}H^{11,6}O^{11,7}$. Sa densité à +15° est 0.9249. Elle se solidifie à — 18° et conserve longtemps cet état à — 2° ; elle rancit difficilement et brûle mal. L'huile d'œillette se dissout dans 26 parties d'alcool froid, 6 parties d'alcool bouillant. Elle se mélange en toute proportion avec l'éther.

Falsifications. — L'huile d'œillette *fine du Nord*, comestible, ne peut être falsifiée que par l'*huile de sésame* et encore pendant les grandes chaleurs, car lorsquil fait froid, les deux huiles se séparent, celle de sésame se solidifie et celle d'œillette reste liquide.

L'*huile de faîne* peut encore servir à la falsifier. Quant à l'huile d'arachide, c'est une falsification qui ne pourrait pas s'effectuer à cause de la saveur de cette dernière.

On reconnaîtra la pureté de l'huile d'œillette par l'oléomètre de Lefebvre, l'alcoomètre de Gay-Lussac, le procédé Maumené et Fehling, par les procédés Calvert, Chateau.

On reconnaîtra *l'huile de sésame*: 1° par le procédé Heydenreich qui colore l'huile d'œillette en jaune serin et l'huile de sésame en rouge vif.

2° Par le premier procédé Cailletet qui à + 16°, 17°, donne à l'huile d'œillette la couleur saumon sans colorer l'acide, et à l'huile d'œillette mélangée de sésame la coloration rouge en colorant l'acide en jaune safran.

3° Par le procédé Behrens, et c'est le meilleur de tous les réactifs. Par ce procédé, l'huile d'œillette se colore en rouge brique, et l'huile de sésame en vert pré foncé.

La présence de l'huile de faîne sera décelée : 1° par le réactif Boudet qui colore l'huile d'œillette en jaune clair et l'huile de faîne en rose ;

2° Par le premier procédé Cailletet qui à + 16°, 17° donne à l'huile d'œillette la couleur saumon sans colorer l'acide et à l'huile d'œillette mélangée de faîne la coloration rouge plus ou moins foncé sans colorer l'acide.

Enfin mélangée à *l'huile d'olive* ou *d'amandes douces*, l'huile d'œillette formera le chapelet par l'agitation, et du reste nous avons déjà eu occasion de voir ces mélanges à l'article huile d'olive.

Une autre variété de pavot donne encore une huile grasse, je veux parler de *l'huile de pavot blanc des Indes*. Cette huile a toujours un goût de poussière.

M. Ouvry, pour parer à cet inconvénient, a soin de laver les graines à grande eau, avant leur expression. Il obtient ainsi une huile analogue à l'huile de colza et pouvant servir aux mêmes usages (15).

La famille des papavéracées nous donne encore une huile qui pourrait rendre de grands services à l'industrie, mais qui, malheureusement, n'est pas encore exploitée : c'est l'huile de glaucie.

HUILE DE GLAUCIE

L'huile de glaucie ou de pavot cornu, *Glacium flavum* (famille des Papavéracées) s'extrait des graines de cette plante appelée encore

corblet sur la côte française depuis le Havre jusqu'à Dunkerque. C'est le *Yellow horned-poppy* des Anglais, le *Grossblumiger schœllkraut* des Allemands.

Cette huile, extraite par expression à froid, est jaune clair, inodore, insipide, sa densité est 0.913; par le repos, elle abandonne à la longue une matière cristalline qui présente tous les caractères de la margarine; par expression à chaud, elle est plus colorée et a une odeur plus marquée de la plante. Ces graines donnent par expérience de 31 à 32/00 d'huile et il en reste à peu près 10/00 dans le tourteau. Comme toutes les huiles des papavéracées, elle est très siccative; mais la masse solidifiée n'est jamais aussi élastique que celle que l'on obtient par l'oxydation de l'huile de lin.

HUILE DE CHÈNEVIS

L'huile de chènevis ou de chanvre retirée par expression des graines du chanvre cultivé *Canabis sativa* (famille des Urticées), est de couleur brun verdâtre et jaunit avec le temps. Elle a une saveur fade, une odeur désagréable; sa densité à $+ 15^0$ est à 0.9252; elle s'épaissit à $- 15^0$, se solidifie à $- 27^0$; elle est soluble en toutes proportions dans l'alcool bouillant et se dissout dans 30/00 d'alcool froid. L'huile de chènevis est siccative et le produit oxydé, peu élastique, est de couleur ambrée.

Comparé à celui des autres huiles de graines, le commerce de cette huile est de peu d'importance.

Falsifications. — L'huile de chènevis n'est guère falsifiée que par l'*huile de lin*, qui est d'un prix moins élevé, et la coloration est donnée par le mélange des tourteaux ou par l'indigo.

On reconnaît la pureté de l'huile de chènevis par l'oléomètre Lefebvre, l'alcoomètre Gay-Lussac, par le procédé Maumené, par l'ammoniaque, l'acide sulfurique, les réactifs de M. Calvert et de M. Chateau.

HUILE DE NOIX

L'huile de la noix, fruit du noyer royal *(Juglans regia*, famille des Térébinthacées*)*, a été analysée par de Saussure qui y a trouvé 1/2 0/0 d'azote et lui a donné la formule $C^{79} H^{10} Q^{1} Az O^{5}$. Cette huile, extraite à froid et récente, dite *huile vierge*, est fluide, à peu près incolore, a une odeur faible. Extraite à chaud, au moyen d'eau bouillante, elle est verdâtre, caustique et siccative.

Sa densité, d'après Saussure, est à + 12° = 0.9283
+ 25° = 0,9194
+ 94° = 0. 873

Cette huile s'épaissit à — 12°, elle se prend en une masse blanche à —27°. Elle sert quelquefois à falsifier l'huile d'olive.

HUILE DE CROTON

L'huile de croton, extraite des graines du croton tiglion, *Croton tiglium* (famille des Euphorbiacées), graines appelées encore *grains de tilly*, *graines des Moluques, petits pignons d'Inde* est de couleur jaunâtre quand elle vient de l'Inde, très liquide et relativement peu active ; celle de France, fournie par les graines du commerce, est bleuâtre, caustique, très active. La saveur de l'huile de croton est âcre et prend à la gorge. Cette huile est soluble dans l'acool à 40°, dans l'éther.

Falsifications.—L'huile de croton est falsifiée par les *huiles fixes* qui ne sont point solubles dans l'alcool.

Dans les Indes, elle est falsifiée par l'*huile de ricin* ou par l'*huile de pignon d'Inde.* Cette dernière se dissout dans 24 parties d'alcool absolu. La figure de cohésion fera reconnaître l'huile de ricin.

Enfin, unie à de l'*euphorbe* et de l'*huile de ricin*, l'huile de croton se dissout dans l'alcool, mais la solution blanchit par l'eau.

HUILES ANIMALES.

Sous la dénomination d'huiles animales, j'examinerai d'abord les huiles de pieds de bœuf, de mouton, de cheval, l'huile de suif ou acide oléique et l'huile d'œuf.

Mais je dois dire d'abord que la difficulté d'avoir pu me procurer ces huiles pures me force de passer un peu vite sur chacune d'elles.

HUILE DE PIEDS DE BOEUF.

L'huile de pieds de bœuf et la plus commune est de couleur jaune paille ou jaune verdâtre ; fraîche, elle n'a pas d'odeur ; elle est limpide, se concrète difficilement et par un grand froid seulement. Sa densité à 15° est 0,916. Elle blanchit par le chlore.

C'est certainement l'huile qui est la plus fraudée et dont les falsifications sont les plus difficiles à reconnaître.

Falsifications. — Dans le nord de la France on a vendu sous ce nom de l'huile de *colza* pure, mais aujourd'hui on a changé sa dénomination et on l'appelle *huile à graisser*.

L'huile de pieds de bœuf est falsifiée par *l'huile d'œillette*, on la mélange à *l'huile* de *baleine*, à de l'huile de pieds de cheval ; on vend même sous ce nom de *l'huile de pieds de cheval*, des *graisses animales* mêlées à l'huile d'olive.

On peut bien reconnaître quelques-unes de ces falsifications, mais les autres sont fort difficiles à déceler.

Les *huiles de poisson* seront reconnues par le chlore.

L'*huile de baleine* se reconnaîtra par les procédés Calvert :

La soude, l'acide sulfurique à 1.475 à 1.530, l'acide azotique de 1.180 à 1.330, l'acide phosphorique ; par le deuxième procédé Cailletet à 16° 20°, l'huile fait effervescence et se colore en marron ; par le bioxyde d'azote qui colore l'huile en orange ou jaune orange.

L'huile d'œillette donne cette même coloration avec le bioxyde d'azote.

On reconnaîtra encore sa présence par le procédé Calvert : la soude après l'acide azotique ou l'eau régale.

Enfin, pour tout ce qui regarde les falsifications de ces huiles de pieds de bœuf, de mouton, de cheval, je dois renvoyer au travail remarquable de M. Chateau qui a donné des réactifs pour toutes ces huiles. Toutes celles que je me suis procuré et qu'on m'a donné même de toute confiance, étaient falsifiées ; je ne voudrais pas induire en erreur.

HUILE DE SUIF.

L'huile de suif constitue *l'acide oléique impur*, le seul dont nous ayons à nous occuper ici dans les mélanges frauduleux des huiles.

Cet acide est un produit accessoire de la fabrication de l'acide stéarique par le suif et il est simplement purifié par le repos et la filtration.

L'huile do suif ainsi obtenue, est jaune rougeâtre en masse, jaune en petite quantité ; elle a une saveur âcre, une odeur rance ; elle rougit le tournesol. Sa densite à 15° est 0.9003 ; de tous les corps gras liquides, il est le plus léger et sert pour ce motif dans les mélanges d'huiles, à donner la densité voulue.

On reconnaît facilement l'acide oléique du commerce ou huile de suif dans les autres huiles par le procédé suivant :

En agitant l'huile suspecte avec de l'alcool moyennement concentré, on élimine l'acide oléique qu'on peut essayer par tous ses caractères :

Il rougit le papier bleu de tournesol, et si l'on emploie une dissolution bleue alcoolique de tournesol, elle devient rose par l'action de l'acide oléique ; le procédé est peut-être plus sensible.

Il décompose tous les sulfures. Avec le bisulfure de calcium, il fait une effervescence, laisse dégager de l'acide sulfhydrique, et il y a coloration gris noir (Chateau).

Enfin, il est remarquable par la couleur qu'il prend au moment de sa congélation — 6° ou 7°, et par les nuances qu'il parcourt pour revenir à son état primitif (Roth).

On peut du reste, retrouver directement l'huile de suif dans les huiles par le procédé Jacobsen *(45)*.

La fushine est insoluble dans les huiles, et se dissout très bien dans les acides gras :

On prend alors une solution alcoolique de fushine et on en ajoute quelques gouttes à l'huile. On chauffe au bain-marie pour chasser l'alcool et alors : Si l'huile contient des acides gras, ces acides dissolvent la fushine qui colore l'huile en rouge ; si l'huile est pure ou plutôt neutre, elle ne se colore pas et la fushine se précipite au fond du tube.

J'ai essayé ce réactif pour reconnaître la présence des acides gras mis en liberté dans les huiles anciennes. Toutes les huiles rances se colorent en rose et le réactif est assez sensible.

L'huile de suif, dont se servent les fabricants de draps, est quelquefois mélangée d'*huile de résine.*

L'odeur en fera connaître la présence.

On découvrira facilement la fraude par le 4e procédé de M. Cailletet.

Par ce procédé l'huile de suif se colore en jaune sale sous une mousse de couleur paille pâle.

L'huile de résine donne une mousse orange très-foncée et l'acide se colore en jaune orange.

Si l'huile de suif contient 10:00 d'huile de résine, la mousse est jaune, l'huile est orange et l'acide est ambré.

Si elle en contient 20 à 25:00, la mousse est orange clair, l'huile est de couleur jaune orange et l'acide fortement ambré.

HUILE D'ŒUFS.

L'huile d'œufs est semi-fluide à la température ordinaire, elle a une couleur jaune foncé, une saveur prononcée de jaunes d'œufs; son odeur est agréable ; elle commence à se figer à + 8°, elle rancit facilement et se décolore par le temps.

La seule falsification qu'on lui fasse subir, consiste à lui substituer une huile colorée par le curcuma.

L'huile essayée doit commencer à se solidifier à + 8° ; encore pourrait-on arriver à produire cette solidification d'une façon factice ; mais alors, avec un alcali le curcuma fera prendre à l'huile une belle couleur rouge brun et avec la potasse on aura un savon sans consistance tandis que l'huile pure donne un savon solide.

Enfin, pour terminer l'étude des huiles animales, il me reste à examiner les huiles de baleine, de cachalot, de dauphin, et les plus importantes de toutes les huiles, de morue et de raie.

HUILE DE BALEINE

L'huile de baleine est constituée par la partie huileuse liquide contenue dans de vastes cavités occupant la partie antérieure et supérieure de la tête de la baleine *Balæna mysticetus* (fam. des Cétacés).

On connaît dans le commerce trois qualités d'huile de baleine : la *blanche*, la *jaune* et la *noire* qui, mélangées le plus souvent, constituent une qualité moyenne, *l'huile de baleine ordinaire.*

Cette huile, plus ou moins brune, est jaune rougeâtre quand elle a été filtrée ; elle a une odeur désagréable de poisson; elle se congèle à zéro. Sa densité est 0.927 à + 20°. A la température de + 75°, elle est soluble dans son volume d'alcool.

Elle sert, comme nous l'avons vu, à falsifier les huiles destinées à l'éclairage : colza, navette, etc.

Falsifications. — L'huile de baleine est souvent mélangée avec l'huile d'autres cétacés : *cachalot*, *phoque*.

On reconnaîtra la pureté de l'huile de baleine par : l'oléomètre Lefebre, le procédé Heydenreich, le réactif Boudet, les réactions de de M. Calvert; au moyen des réactifs de M. Chateau : acide phosphorique, potasse, qui la feront distinguer de l'huile de cachalot; par la congélation. L'huile de cachalot, en effet, à $+8°$, dépose des aiguilles d'un corps gras solide. Cette dernière, du reste, est assez bien caractérisée par le réactif de M. Chateau : bichlorure d'étain fumant.

Pour l'huile de raie, *Raja* (fam. des Sélaciens), nous verrons ses principaux caractères comparativement à ceux de l'huile de foie de morue, sur laquelle nous allons insister un peu.

HUILE DE FOIE DE MORUE

L'huile de foie de morue, *Gadus morrhua* (fam. des Gadoïdes), se retire de divers poissons appartenant au genre *Gadus*.

Sans m'arrêter sur la composition de ces huiles, sur leur rôle chimique et leurs préparations, je vais me borner simplement à comparer les huiles *blanches*, *ambrées* et *brunes* et essayer de les différencier de quelques antres huiles animales et végétales.

Falsifications. — L'huile de foie de morue est falsifiée par des *huiles de poisson*, de *hareng*, de *sardine*; on lui a mélangé des *huiles de baleine*, de *raie*, de *cachalot*, de *squale*; on lui a ajouté des *huiles végétales*, on l'a même remplacée frauduleusement par des huiles végétales additionnées d'iode ou d'iodure de potassium et aromatisées par l'huile de baleine. On a enfin poussé les falsifications au point de lui ajouter de la *colophane*.

On reconnaîtra la nature et la pureté de l'huile de foie de morue par le procédé Maumené qui doit donner une température de $+ 103°$; par les procédés Boudet, Fauré (ammoniaque), Calvert, Chateau ; par le procédé Jacobsen (fushine) que nous avons vu à l'huile de suif. M. Go-

hley, le premier, a donné la réaction la plus caractéristique de l'huile de foie de morue, au moyen de l'acide sulfurique qui donne une auréole du plus beau violet, qui passe bientôt au cramoisi puis au brun. Ces réactions sont dues à l'action de l'acide sur les principes de la bile, la *biliverdine* en particulier. Guibourt a répété la même expérience avec des doses différentes et sur différentes huiles; mais il a obtenu des teintes bien faibles et très fugaces.

Pour différencier les huiles de foie de morue des autres huiles de poisson, on a mis en pratique tous les procédés d'analyse.

Les procédés organoleptiques : odeur et saveur ne donnent rien de bien précis; ils ne peuvent, du reste, être employés que par des hommes spéciaux et leurs assertions sont encore à l'abri de tout contrôle. La densité des huiles pures de foie de morue, différant très peu de celles d'autres huiles de poisson et oscillant du reste entre ces dernières, n'a pu être non plus d'une grande utilité.

Je viens de dire plus haut que les procédés organoleptiques ne pouvaient pas déceler une falsification ; les *huiles de hareng*, *de sardine* seront cependant bien vite reconnues par l'odeur forte et tenace qui leur est caractéristique, à la condition, toutefois, d'avoir affaire à des huiles de morue blanches ou ambrées qui, ordinairement, en sont exemptes.

Les *huiles de poisson* en général seront reconnues par le procédé que M. Cailletet a fait connaître au Congrès pharmaceutique de 1869 :

M. Cailletet se sert d'un mélange de :

12	parties	d'acide phosphorique . .	45°
7	—	d'acide sulfurique	66°
19	—	d'acide azotique	40°

Il emploie : 1 cent. cube du mélange pour 5 cent. cubes d'huile; agite quelques secondes, ajoute 5 cent. cubes de benzine qui dissout l'huile et laisse reposer pendant demi-heure.

Les huiles blanches, ambrées, blondes et anglaises deviennent rouges immédiatement et une demi-heure après ont une coloration jaune définitive. Toutes les autres huiles de poisson se colorent en brun foncé.

L'huile brune de foie de morue devient rouge invariable, coloration caractéristique de l'huile de raie.

S'il y a :

10/100 d'huile de poisson ajoutée, la couleur est *pelure d'oignon*;

15/100 — — *rouge*;

25 à 35/100 — — *rouge brun*.

Quoique grossière, la falsification avec *l'huile de cachalot* est assez fréquente : on la reconnaît facilement en dépurant l'échantillon par l'acide sulfurique qu'on sépare ensuite ; l'huile, alors soumise à un mélange réfrigérant, laisse un dépôt qui reprend difficilement l'état liquide, car il faut pour cela l'exposer à une température prolongée de + 25 °.

La présence de *l'huile de squale* se reconnaît par le même procédé qui, ici, donne un précipité floconneux et léger.

L'huile de baleine est décelée dans l'huile de foie de morue par le procédé de dosage en poids par le brôme de M. Cailletet.

L'huile ainsi falsifiée donne une liqueur qui est plus riche en brôme et un dépôt moins volumineux que lorsqu'on opère sur une huile pure ; mais il faut remarquer que l'huile de baleine qui est colorée, ne peut être ajoutée qu'à l'huile blonde de foie de morue.

L'huile la plus difficile à découvrir dans l'huile de morue est *l'huile de raie*.

Voici quelques caractères distinctifs de ces deux espèces d'huiles :

Le chlore gazeux brunit l'huile pure de foie de morue et la trouble ; l'huile pure de raie ne se colore pas même après demi-heure et reste transparente.

L'acide sulfurique donne à l'huile de foie de morue une teinte noire et à l'huile de raie, une coloration rouge qui, au bout d'un quart d'heure, est violette.

L'acide azotique donne une coloration rose à l'huile de foie de morue ; l'huile de raie ne change pas sensiblement.

Enfin, le mélange de M. Cailletet, acides : phosphorique, sulfurique et azotique donne à l'huile brune de foie de morue une coloration rouge invariable, qui est caractéristique pour l'huile de raie ; les autres huiles de foie de morue : blanches, ambrées, blondes et anglaises, prennent une coloration rouge qui passe au jaune au bout de demi heure.

Un mélange de ces deux huiles sera reconnu par le chlore qui brunira

un peu la masse sans jamais la noircir; par l'acide sulfurique qui lui donnera une teinte violacée.

La présence de l'huile de raie sera encore décelée, en saponifiant l'huile à essayer par une solution de potasse au 1/10. L'opération se fait dans un flacon bien bouché; après quelques minutes d'agitation, on sentira une odeur de valériane en débouchant le flacon, odeur qu'on peut rendre plus apparente en mettant le flacon bouché au bain-marie pendant 20 minutes. Cette odeur est due à la grande quantité de *trivalérine* contenue dans l'huile de raie.

On a donné encore le procédé suivant pour découvrir la présence de l'huile de raie : Dans un flacon à l'émeri de capacité double, on introduit l'huile à essayer et la moitié d'une solution d'iodure de potassium au 1/100. On chauffe au bain-marie pendant une heure, et on filtre sur un papier mouillé pour séparer l'eau, on a une liqueur rouge s'il y a de l'huile de raie qui abandonne l'iode qui se dissout dans l'iodure et colore ainsi la solution; mais on ne peut pas se fier à cette réaction, car pour peu que l'huile soit légèrement altérée, ses acides gras décomposeront la solution d'iode, mettront l'iode en liberté qui colorera égale-en jaune la liqueur filtrée.

La décoloration de l'huile de foie de morue par l'acide sulfurique et le charbon constitue une véritable falsification qu'on reconnaîtra facilement à ce que cette huile par l'acide sulfurique, ne donnera plus et à la longue qu'une coloration noire sans donner la coloration violette caractéristique.

Comme huiles blanches de foie de morue, on a trouvé dans le commerce des huiles blanches de foie traitées par la lessive de potasse et filtrées après repos; on a trouvé sous cette même dénomination des *graisses liquides de mammifères marins*.

Comme je l'ai dit plus haut : la véritable huile de foie de morue donnera avec la fuchine une coloration rouge foncé par la chaleur du bain-marie, une coloration faible au contraire si l'huile est rance, et la fausse huile de morue ne se colorera pas.

On peut dire encore d'une façon générale, pour l'huile de poisson du commerce que :

1° Traitée par le nitrate mercuriel liquide, elle prend une couleur jaune et la consistance de l'onguent mercuriel double ;

2° Traitée par l'acide azotique, elle reste liquide et se colore en jaune-brun ;

3° Faite avec cette huile, la pommade citrine a une consistance de cérat, une couleur jaune-rouge en dedans et noire-verdâtre à son extérieur ;

4° L'huile oxygénée de poisson est jaune et sans consistance.

Quant à la falsification de l'huile de foie de morue par les ***huiles végétales***, on peut examiner la densité qui peut être d'un grand secours, car la densité des huiles végétales est relativement beaucoup plus faible.

L'acide sulfurique donne des colorations diverses avec les huiles végétales. M. Berthé a fait des mélanges d'huile de foie de morue et d'œillette jusqu'au point de voir cesser la réaction de l'acide sulfurique, puis de la proportion du mélange que peut supporter l'huile à essayer, il conclut la proportion d'huile étrangère ajoutée.

M. Cailletet, au moyen de son procédé de dosage en poids par le brôme, a remarqué que le brôme avait plus d'énergie sur l'huile de foie de morue que sur l'huile d'œillette, qui, de toutes les huiles végétales, est celle sur laquelle il en a le plus. Toute autre huile végétale donnera donc une coloration plus grande de la liqueur brômée et un dépôt moins volumineux.

M. Cailletet résume ainsi ses expériences :

Le degré de pureté de l'huile de foie de morue peut être limité par un dépôt minimum de volume 16 en opérant dans un tube gradué en 1/2 centimètres, et par un dépôt maximum 20. Mais il ne faut pas négliger les précautions suivantes : avoir soin de n'agiter que 15 secondes et laisser reposer, car, au bout de demi-heure, si on agite, la surface n'est plus égale et on ne peut pas apprécier.

M. Cailletet a encore donné un autre réactif pour dévoiler la présence des huiles végétales dans l'huile de foie de morue :

C'est un mélange de : acide phosphorique à 40°. . . 0 gr. 70
acide sulfurique à 66°. . . . . . 1 gr. 22

On met dans une capsule 30 gouttes d'huile à essayer et 3 gouttes du réactif, on donne un mouvement circulaire à la capsule :

L'huile pure prend la coloration rouge-cerise.

L'huile falsifiée la coloration gris-jaunâtre.

On pourrait, du reste, faire le dosage de l'iode dans ces mélanges d'huile de morue et d'huiles végétales.

Toute huile de foie de morue, qui contient moins de 2 à 3/00 d'iode, peut être suspectée.

Traitée par l'eau ou l'alcool, l'huile de foie de morue n'abandonne pas l'iode ou l'iodure qu'on peut parfaitement retirer des huiles mélangées et iodées.

L'huile de foie de morue, non saponifiée, et soumise à la calcination, donne un charbon qui ne donne pas trace d'iode à l'acool, tandis qu'on en retrouve parfaitement avec les huiles végétales iodées ou iodurées.

L'huile de foie de morue pure, saponifiée, ne cède pas trace d'iode à l'eau mère et le contraire a lieu si on saponifie l'huile iodée ou iodurée artificiellement.

M. Pereira prétend qu'en Angleterre et en France, on prépare une grande quantité d'huile de foie de morue blanche avec des huiles d'œillette iodées ou iodurées et aromatisées avec un peu d'huile de baleine.

Nous venons de voir trois procédés pour reconnaître si l'iode ou l'iodure appartient réellement ou a été ajoutée à l'huile. On peut encore essayer le procédé Gohley, qui, au lieu de donner une coloration violette, puis rouge, ne donnera dans ce cas une coloration qu'au bout de quelques minutes, et qui passera au brun.

Je ne veux pas terminer les falsifications de l'huile de foie de morue par d'autres huiles, sans citer encore ici deux autres procédés donnés en 1869 par mon collègue et ami, M. Danjou, qui a mis à profit la grande quantité de phosphore, contenue dans l'huile de foie de morue, comparativement à celles des autres poissons (43).

Dans l'un de ces procédés, au moyen du permanganate de potasse, M. Danjou reproduit l'acide phosphorique par le phosphate ammoniaco-magnésien.

L'autre procédé, plus ingénieux, consiste à combiner le phosphore de l'huile à la *protéine* et à reconstituer ainsi de l'albumine.

En comparant alors, dans ces deux procédés, l'épaisseur des précipités formés et dans une huile pure et dans une huile à essayer, on pourra juger approximativement de la valeur de l'huile.

Reste la falsification de l'huile de foie de morue par la *colophane.* M. Bœttger a indiqué le procédé suivant pour connaître cette fraude :

L'huile, agitée avec 12 fois son volume d'éther acétique de D = 0.890 et ramenée à la température de + 14° R, ne doit pas être trouble après une minute. Pour que la dissolution soit limpide avec une huile pure, il faut 15 volume d'éther acétique. Chaque volume en moins de 15 représente 5/00 de résine ajoutée à l'huile (54).

Vu Bon à imprimer :

BUSSY Directeur.

Vu, et Permis d'imprimer :

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

A. MOURIER.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

Numéros.	Tomes.	Pages.	Numéros.	Tomes.	Pages.
	Annales du Conservatoire des arts et métiers.				
1	octobre 1862.	331			
	Ann. der Chem. u. Pharm.				
2	XXXV.	174	3	LVII.	40
	Annales de Physique et Chimie (3e série)				
4	LIII.	398	7	XLII	199
5	XLVII.	370	8	XLI.	96
6	XLII.				
	Bulletins de la Société d'agriculture,				
9	IX.	432			
	Bulletins de la Société chimique,				
10	(1864) II.	315	13	(1863)	179
11	XII.	193	14	(1866) VI.	89
12	XII.	338	15	id. VI.	507
	Bulletins de la Société d'encouragement (2e série),				
16	XXXIV.	469	20	VII.	307
17	VI.	449	21	II.	837
18	XLI.	296	22	III.	732
19	IX.	181			
	Cailletet, Essai et dosage des huiles,				
23					
	Chateau, Corps gras industriels,				
24			25		
	Chemical News,				
26	(1864) IX.	78	27	(1864) I.	309
	Chevallier, Dictionnaire des falsifications,				
	Cloëz, Thèse de pharmacie, 1866, Oxydation des matières grasses,				
28			29		

Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences,

Numéros.	Tomes.	Pages.	Numéros.	Tomes.	Pages.
30	22 sept. 1833.		37	XXXVIII.	249 et 283
31	XXXV.	734	38	XLVII.	877
32	XLII.	1081	39	XLVIII.	410
33	XLI.	973	40	(1864).	864
34	XLV.	35	41	XLII.	207
35	XL.	605	42	(1865) LX.	133
36	XXXIX.	1090			

Danjou, Thèse de pharmacie, 1869, — Des Huiles de foie de Morue.

43					

Dingler's polyt. Journal,

44	CLXXXV.	324	45	CLXXXII.	428

Génie industriel,

46	Mars 1859.	150			

Girardin, Chimie industrielle,

47	II.	627			

Journal de chimie médicale (1re série),

48	X.	448	49	I.	431

Journal de chimie médicale (4e série),

50	I.	602	53	VIII.	193
51	VII.	650	54	V.	407
52	IV.	425			

J. Lefort, Mémoire 1852-1853,

55					

Malagutti, Traité élémentaire de chimie,

56	III.	343			

Maumené, Brochure, août 1852,

57					

Moigno (l'abbé), physique moléculaire,

58					

Moniteur de Quesneville,

59	(1849).		62	(1870).	239
60	(juin 1871).	418	63	(1871) XIII.	418
61	(1871), 3e série, I.	30			

Payen, Chimie industrielle,

64	I.	170			

Répertoire de Chimie appliquée,

65	(1858)	20			

Roth, Mémoire, 1858, sur les huiles inoxydables,

Numéros.	Tomes.	Pages.	Numéros.	Tomes.	Pages.
66			68		
67			69		

Roussin, Action du chlorure de soufre sur les huiles,

70

Ch. Torchon, Thèse de Pharmacie, 1863, — Sur les indices de réfraction,

71

Verhandel en Onderzvere,

Numéros.	Tomes.	Pages.	Numéros.	Tomes.	Pages.
72	II, 3e livre.	371	73	II, 3e livre.	371



Typ. Ch. Marechal, passage des Petites-Ecuries, 16.